

# **Verfahren zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten und Vorrichtung zur Verfahrensdurchführung**

**Publication number:** DE19921079 (A1)

**Publication date:** 2000-11-16

**Inventor(s):** OHM KLAUS [DE] +

**Applicant(s):** STIFTUNG A WEGENER INST POLAR [DE] +

**Classification:**

- international: **G01N27/04; G01N27/06; G01N27/04; G01N27/06;** (IPC1-7): G01K13/02; G01N27/416

- European: G01N27/04D1; G01N27/06

**Application number:** DE19991021079 19990430

**Priority number(s):** DE19991021079 19990430

**Also published as:**

DE19921079 (C2)

EP1190240 (A1)

EP1190240 (B1)

WO0067008 (A1)

CA2370154 (A1)

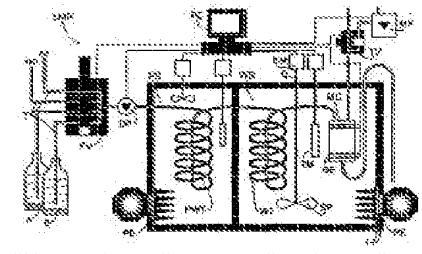
CA2370154 (C)

AT259063 (T)

<< less

## **Abstract of DE 19921079 (A1)**

Known methods use the temperature of the water bath which surrounds the liquid sample, as the adjusting parameter. The aim in these methods is to maintain the water bath at a constant temperature, in order to fulfil the prerequisites for calibration. In contrast, in the inventive method, a measurement is determined for the maximum permissible drift (  $\alpha$  max) in the temperature of the water bath (  $\theta$  B) which is measured as the equivalent of the sample temperature (  $\theta$  P). This greatly simplifies the problem of adjusting the temperature which primarily arises as a result of delays in the control circuit.; The adjusting element need only recognise a drift (  $\alpha$  ) and correct the sum of the thermal currents which have occurred to zero, allowing for a residual error (Prestmax) which results from a permissible contouring error ( DELTA  $\theta$  max) between the water bath temperature and the sample temperature (  $\theta$  B,  $\theta$  P). The release of heat from a mixing propeller (Q) is used to obtain a rapid compensation. In addition, a number of improvements have been made to the construction of a device for carrying out the inventive method. Overall, said inventive method results in much more accurate measurement results. The method and device can be used in all fields, in which the determination of the salt content of liquids is of interest, for example, in oceanography and in this particular field, in polar research.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide



Description of DE19921079

Print

Copy

Contact Us

Close

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

The invention refers to a method to the determination of the salt content of a liquid sample in a measuring cell, kept at a moderate temperature by liquids by standard-calibrated measurements of the electrical conductivity, which is in a stable cooled and mechanical agitated as well as heatable and outward insulated water bath disposed, bottom rule-parametric consideration of the thermal ratios in the water bath and to an apparatus for procedure execution.

State quantities in the thermodynamic sense describe the state of a liquid unique. In particular for sea water as well as defined liquid three state quantities for the description, all different are sufficient can from these be derived. Classical oceanography regards the large set from temperature, salt content and pressure as the three state quantities which can be measured most exact in sea water most simply and. By the use of electrical probes can become starting from approximately 1960 the electrical conductivity, the temperature and the pressure of the sea continuous measured electrical in situ. "Salt content" the "electrical conductivity" becomes into the set of the three the state of sea water descriptive characteristic measured variables received in place of the classical state quantity, because this is umrechenbar in situ simpler more measurable and with the help of an empirical, standardized formula into the salt content. Although one did not need the salt content today thus to the determination of the liquid tight ones, one must consult him to understand oceanic procedures. The salt content as conservative size remains both at temperatures and influenced not with pressure changes constant and becomes also by metabolic procedures of the plants and animals living in the sea. It is subject to simple rules, which result from the maintenance of the masses of the water and the salt with the mixture of different salzhaltigen sea water. Therefore the salt content is excellent to the characterization of bodies of water and as tracers to the investigation of spacious currents suitable. In addition, with other liquids, for example in medicament chemistry or the food analysis, the knowledge of the respective salt content can be of importance.

From the state of the art different methods and arrangements are known to the determination of the salt content of liquids. In the Japanese patent specification JP 63111457 (1988) is a method indicated, with which the salt content becomes from the state quantities temperature, pressure and sound velocity determined. In addition ultrasonic measuring sections in the underwater region become positioned and the running times of oscillator-generated, sinusoidal ultrasonic signals between transmitters and receiver registered. In the Japanese patent specification JP 60161554 (1985) another method becomes in-situ measurement of the sea water salt concentration disclosed, applied with which a coil with suitable turn diameter and length in a non magnetic, non-metallic and waterproof container become into the lake lowered and with an AC voltage. The magnetic flux penetrated then the surrounding sea water. The conductivity and thus the height of the induced current by the water become certain of the salt content. The induced current in the water a generated mutual induction in the coil, which weakens the coil stream. The measured coil stream is then a direct measure for the salt concentration in the sea water. In the Japanese patent specification JP 62085852 (1987) a method described becomes, with which the salt content in liquids can become measured, whose temperature deviates from a reference temperature. In addition the conductivity measuring voltage becomes divided by a temperature-dependent balancing voltage.

From the folder "Laboratory Salinometer - Autosol - Model 8400 A" of the company Guildline of instrument, Ltd. P. O. Box 99, Smith of case, Ontario, K7A 4S9 Canada a method to the determination of the salt content known, which is based on the determination of a conductivity rate from sample water to standard sea water. From this folder the invention proceeds as closest prior art. First however the underlying measurement method is to become discussed.

The procedure principle of the Autosol (AS) 8400 consists of the fact that the electrical conductivity of a sea water sample becomes measured, after the shape factor of the measuring cell and the sample temperature at standard sea water as normal one implicit certain are. Provided that the shape factor and the temperature up to the next standardization will remain constant. It becomes the ratio of the conductivity of a sea water sample to standard sea water with a certain temperature certain. The salt content becomes calculated after the "practical salt content scale of 1978". The temperature term of this formula has a little influence on the result of the salt content computation, so that the actual temperature dominant during the measurement does not have to be particularly accurate known. Important one is however that the temperature stable dominant when standardizing remains. Each temperature drift pierces full with the not inconsiderable dependence of the conductivity of the sea water of the temperature. For the desired measuring accuracy of the salt content the temperature between two standardizations must become therefore very accurate constant held. So that this Konstanz, which represents one for the temperature control and the adherence to the environmental conditions much high demand, can become achieved, the procedure process should be able itself to in-swing for reaching the optimum accuracy at least over four days. Same one applies after each arisen disturbance in the procedure, for example by errors with the manual operation. In order to reach that the sample water accepts the temperature of the bath, the sample becomes passed by a metal-capillary in the water bath,

which functions as heat exchanger. However if the adjustment of temperature cannot cause complete by a too large initial temperature difference of the heat exchangers, the second prerequisite is not satisfied. With different sample temperature by the heat exchanger warm one is registered into the bath, which can lead to a temperature change, which lies over the permissible tolerances.

The operational experience with 8400 measurement methods realized in as has shown that also from the manufacturer still allowed sample temperature derivations can lead to undue temperature changes in the water bath. Arising disturbances cannot be compensated satisfactory. In order to be able to accomplish nevertheless accurate measurements, the known measurement method must become therefore in a high-constant air-conditioned compartment performed, as it is available with field investigations however only on few research ships. On ships, who have no so expensive laboratory equipment, therefore the samples in the institute laboratory must become examined. While the conventional shelf lives from at least four weeks to the home coming of the ship however serious sample changes can occur.

Those the current invention at the basis located problem definition is to be seen therefore therein, those with the prior art method arising difficulties, in particular to unsatisfactory disturbance compensating and to strong dependence of the environment and operating conditions as well as of the person of the operator to avoid and to beyond that improve by series of suitable technical measures a corresponding apparatus for procedure execution significant. Target of the invention should be a higher measuring accuracy with simpler and safer operation. Also the aspects of the automation and the economics consideration should find.

This problem becomes with the invention process dissolved by the fact that the current water bath temperature becomes measured as equivalency for the sample temperature with an high repetition accuracy including a maximum permissible error limit between wasserbad and sample temperature, specified of the required accuracy during the salt content regulation, and that the control parameters for the consideration of the thermal ratios the temporal drift of the water bath temperature derivable from the temperature measurements is, whose permitted maximum value is as quotient from that maximum permissible error limit and time constants of the measuring cell for a temperature equalizing between the measuringcell-inner and the water bath defined.

With the invention process the conventional automatic constant of the water bath temperature, whose control is major extremely difficult by arising dead times in the control circuit, is given up to the consideration of the thermal ratios in the water bath. The water bath temperature can adjust itself the now corresponding uninfluenced environmental conditions. Only their rate of change must lie with arising changes in predetermined boundaries, otherwise a balance regulation intervenes. The method can become therefore in a normal laboratory area performed. The current water bath temperatures with an high repetition accuracy,  $D$  become.  $h$ . with an high resolution measured and with the registered time between the single measurements and/or. to the standard calibration to the determination of a temporal temperature drift as control parameters in relation set. During the standard calibration the real values of a current used standard sea water sample are taken as a basis and possible calibration errors of the temperature sensor considered. Thus the indicated water bath temperature without other consideration of the measurement error of the temperature sensor can become used for the determination of the salt content of the liquid sample.

The basic condition for this proceeding is the assumption of an equivalency between the sample temperature relevant for the salt content of the liquid sample  $\theta_P$ , which cannot become however measured in the measuring cell with the necessary precision, without impairing the conductivity measurement undue, and the water bath temperature measurable without substantial interference  $\theta_B$ . "Equivalency" is to become expressed with the term that the equality between sample temperature becomes  $\theta_P$  and water bath temperature  $\theta_B$  only up to a permissible difference postulated. With this permissible difference it concerns a "error limit"  $\Delta\theta = \theta_B - \theta_P$ , which becomes caused by the fact that bath and sample have not immediately the same temperature, if the bath temperature changes  $\theta_B$ . Its limit value becomes max solid predetermined in dependence of the result accuracy desired for the salt content as "maximum permissible error limit"  $\Delta\theta$ .

The measuring accuracy of the temperature lay with the first measurements of electrical conductivity as equivalency for the salt content, temperature and pressure within the range of 10 mK. The advance of the measuring technique possible however more exact measurements. These became almost required, when Ozeanographen turned to polar fields. There the occurring range of values is reduced and particularly opposite the world ocean strong the range in the environment of the freezing point of water relevant, so that a corresponding higher measuring accuracy should become within the range of 1 mK desired. To reach it, required improved measurement methods and against transverse influences more insensitive components, in addition, reproducible calibration procedures and sturdier standards. The today desired largest permissible error should in the salt content, whose measure does not possess unit, bottom  $10^{-3}$  lie, which a maximum relative error of  $3 \cdot 10^{-5}$  corresponds. In addition must the temperature and/or. the error limit smaller as 1 mK its.

The control with the invention process aims at a balanced balance of the positive and negative heat flows into the water bath, so that its temporal temperature change remains smaller as a predetermined limit value "maximum permitted drift"  $\alpha_{\max}$ . If this achieved becomes or exceeded, measuring prohibition prevails. The control of a resultant heat flow is simpler more rapid as the control on a solid predetermined temperature and achieved its target substantial which can be kept in narrow boundaries as this. The regulator must recognize only a temperature drift now and bring the sum of the heat flows up to a permissible remaining error on null. A change of the environmental conditions now no longer absolutely requires an immediate engage of the control, which also of importance for the measuring frequency and the evaluation is.

For the proof of the correctness of the equivalence acceptance of wasserbad and sample temperature and to the indication of limit values and numerical examples for the sizes specified above to the end of the general description part one refers.

Narrow connected with the invention process and the reacted principles is also an apparatus for procedure execution. In order to be able to put out these connections, also in the various execution variants, and the differences to the state of the art clearer and avoid around repetitions, is to be dealt therefore first with a preferred apparatus according to invention to the feedthrough of the invention process.

The state of the art, from which the invention proceeds with the realization of a corresponding measurement device, becomes of already other mentioned above, general recognized standard device, the "Autosal (AS) 8400" of the company "Guildline" formed. Here it concerns an apparatus, with which is transferable a liquid sample kept at a moderate temperature from a Probenflasche into a measuring cell, which is in a water bath disposed, that with a cool, an agitating and an heating member as well as an heat exchanger equipped is and exhibits at its wall an outer isolation, and a control device to the consideration of the thermal ratios in the water bath has. Other detail explanations of the known apparatus take place in connection with corresponding embodiments with the invention.

In order to differentiate the apparatus according to invention from the known apparatus to, the designation "conductivity reference measuring position" (LRM) becomes a selected for these. At present the conception of as 8400 thermometers with long-term measurement errors were smaller expensive as 0.3 mK extraordinary. Therefore the known measurement method became stopped on the automatic constant of a temperature and not on their measurement. Cannot be sufficient for present claims however for a Temperaturkonstanz of the bath any longer, which is technique to a large extent expenditure-provoked, while the current invention can fulfill quite still higher specifications.

As critical improvement in the invention process it is to be regarded that the temperature becomes constant held no longer, but its permitted change bottom consideration of the maximum permissible error limit measured becomes. Errors of the used thermometer by insufficient calibration or Langzeitdrift become intercepted by standardizing, so that the immediate water bath temperature measured becomes. A corresponding apparatus to the feedthrough of the invention process can be then as solution for the problem implemented above a precision thermometer to the direct measurement of the current water bath temperature with an high repetition accuracy provided, which exhibits a long term stability of bottom 1 mK per year and a time constant of bottom 0.5 s. The precision thermometer can contain for example of platinum resistances or be preferred after a next invention continuation with temperature-dependent semiconductor resistors equipped. Such thermometers are extraordinary rugged and insusceptible to shock and nevertheless highly exact. With the semiconductor resistors it concerns so called "pyroelectric conductors" (NTC thermistors), whose resistance values with increasing temperature decrease. A temperature choice button, as the known AS 8400 exhibits him for the solid attitude of one of several various predetermined temperatures, required is not with the LRM according to invention.

The control with the invention process becomes realized in a control circuit, in which the control parameters the balanced balance of the heat flows into the water bath and the placing parameter are a corresponding heat flow. After a Fortgestaltung of the invention process it is favourable, if the permitted maximum value of the temporal drift of the water bath temperature is kept by a delay-poor and rapid controllable balance the water bath and flowing off heat flows into such measures that the resultant amount of the remainder heat flow does not exceed a corresponding predetermined maximum value. A control of the remainder heat flow Pges, which consists of the heat flow components for cool PC, heating PH, environment PI, agitation PR, sample PP, fairs PM and illumination PB, is simple feasible and deviations is rapid and simple compensatable. Details to the individual components are performed at the end of the general description part.

Meaningful one is it in accordance with a next embodiment with this type of the remainder heat control to hold the bath temperature  $\theta_B$  by means of the resultant remainder heat flow Pges of approximate with a deviation of 1K on the middle ambient temperature  $\theta_L$ . Thus one receives small heat flows by the insulation of the water bath. Target is it, the ambient temperature  $\theta_L$ , as it adjusts itself without expensive measures as for example Raumthermostatisierungen of alone to begin as reference for the procedure. All rule and adapting procedures are based in such a way on a safe, but simple basis.

If one assumes by the stable cooling the water bath extracted the heat flow PC constant is and the other heat flows only more severe influenceable or is more negligible small, the heat flow balance can become with the invention at the simplest by a change of the heat flow PH by controlled heating balanced. By means of a middle heating power PHm becomes the sum of the heat flows Pges on the average null controlled, so that the permissible temperature drift  $\alpha_{\max}$  is not exceeded.

In accordance with a continuation of the invention process it is particularly favourable, if the energy entry becomes exploited into the water bath by the agitation also its rapid and delay-poor, controllable heating. Favourably provided can be during a corresponding equipment arrangement that the stirrer planned to the agitation and heating of the water bath is as number of revolutions-expensivable Rührpropeller with a marine propeller-similar stirring blade with high efficiency formed, which is more drivable by a stepless controllable and outside of the water bath disposed electric motor.

The heating of the water bath is transferred by the stirrer by conversion of more mechanical to thermal energy, so that the cooling performance must become PC of the agitating achievement PR balanced and the heating power PH is void as independent size. Meaningful one is it to select a cooling performance which is the same sum from at least necessary agitating achievement to fuse of a minimum mixing in the water bath and the amplitude of the two varying heat flows. The heater of the water bath made by the use of the frictional heat of the stirrer, which is set for the water bath proportional. Because the warm one outer at the stirrer and in water does not result to moved from inner friction and thus that the heated water of the stirrer becomes immediate distributed, achieved one now a largest distribution with practical time delay, since there is no more thermal capacity and no thermal resistance of an additional heating element. A good hydrodynamic efficiency of the impeller is favourable for this purpose.

The used marine propeller convenient therefore ensures for the fact that the energy with high speed, reacted at the stirrer in warm ones, becomes homogeneous distributed in the bath, just as the kinetic energy of the water. The arrangement of the electric motor outside of the water bath a prevented additional warm entry by the warming up of the engine. Such electric motors, for example also electronic kommutierte engines of the type of direct current, are simple and rugged. Its speed regulation made without time delay and rapid. With the known apparatus AS 8400 the constant water bath temperature becomes by means of two heater lamps with thick walled glass bulbs as heat source, which become driven of two NTC sensors and a two-step action controller, with a very large time delay adjusted. The heater lamps are to be regarded therefore as adverse device for a temperature control.

With the known AS 8400 the continuous current cooling of the water bath is taken over by a Peltierelement with an air heat exchanger on the warm side. A such cooling has however a relative small thermal resistance and is against äusserere temperature variations very sensitive. In a next continuation of the invention process is therefore provided that the thermal resistance of the outer isolation is high. In addition the apparatus according to invention can exhibit favourably in the wall of the water bath at least a Peltierelement, which exhibits a thermal insulation on its cool side in the water bath. By the high thermal resistance the heat flow becomes PI by the outer skin of the water bath limited. An analysis of the bath isolation shows however that it little helps to increase the only simple wall thickness the insulation because to the thermal resistance that is appropriate for the insulated wall the water bath cooling parallel. This sits down together from the resistor of the Peltierelements, which has a thermal resistance of 1k/W in the conventional size, and from the resistor in addition in series connected heat exchanger. On the environment side the heat exchanger exhibits usually one much low resistance. Thus temperature changes of the environment cause strong changes of the heat flow into the bath, which can lead to undue temperature variations.

By this path with small thermal resistance the effect remains thus to a large extent independent by the remaining insulation of the bath.

- ⌘ top Generally will the heat exchangers on the bath side with as small a thermal resistance to the Peltierelement as possible connected, in order to reach as large an effectiveness of the cooling element as possible. After a favourable continuation of the invention therefore provided is to the other improvement of the thermal resistance of the water bath opposite its environment that the thermal resistance of the water bath cooling on the bath side is high. It becomes thus consciously an insulation introduced, which can be justified with the subsequent consideration: A certain heat flow over a small thermal resistance achieved one with a corresponding small temperature difference. If one wants to reach the same heat flow by means of a larger thermal resistance, that the bath better from the environment insulated, one must increase the temperature difference, operate thus the cold side on lower temperature. If the room temperature changes now around a certain value, the temperature on the cold side changes around for instance the same value. The change of the relative temperature difference is however smaller in the case of the high thermal resistance than in the case of the low. The heat flow changes less, the bath for corresponding becomes with same temperature change of the environment less disturbed than in the known operation, which target of the embodiments is. An additional improved outer isolation can still support this effect. However the useful warm pumping ability of the cooling element (product from the pumped heat flow and the temperature difference located over the cooling element) becomes here reduced by the fact that the inner warm return flow is larger. That can become however for example by parallel operation of two cooling elements compensated. A numerical example to the clarity of these considerations is the better revue half only at the end general description part of the performed, more near explained in which relvante sizes, connections and equations as well as numerical examples become.

With from the state of the art the prior art method will during the embedment the samples and standard sea water in the same space stored, in order to bring it on room temperature. During the actual procedure process the samples in an heat exchanger in the water bath are adapted to the bath temperature. That happens with conventional temperature differences between bath and sample sufficient accurate. But the amounts of heat, which is brought in with different temperatures with the sample into the bath, is not to be neglected. Straight ones in the rauen field enterprise are not to be avoided however larger temperature differences. Therefore it is favourable after a next continuation of the invention process, if the temperature of the liquid sample in a separated regulated Vorbad of the water bath temperature is adapted. By the Vorbad also measurements with fresh samples without prolonged delays for compensation measures can become rapid and highly precise performed. The large heat exchangers in the water bath as it were divided and a part in a small Vorbad become disposed, whose temperature is more controllable on the bath temperature for example with a maximum deviation of 0.3 K. Then samples processed can become, whose temperature into the range of 4 K from the bath temperature can deviate. With the exit from this Vorbad the sample has nearly its entire excess energy discharged and in the second part of the heat exchanger in the water bath without considerable energy flow precise on the bath temperature is adapted. The requirements to the regulator are to be fulfilled light. The Vorbad exhibits a cooling element with a low thermal resistance, since it does not have to be particularly good insulated of the environment. With the small required sensibility and the small required performance the cooling element can become by current reversal also the heating used.

For the other improvement of the prior art method further an invention arrangement serves, after which the measuring expiration automatic and computerized runs off and which becomes salt content of the liquid sample from the measured values for temperature and conductivity after the UNESCO formula calculated. The temporal measuring expiration becomes thereby substantial strong of the apparatus certain and thus more regular, which benefits the quality of the measurements. Control errors of the apparatuses and in the measuring expiration can become to a large extent avoided. The reproducibility of the measurement results is improved. A more economic utilization of the required apparatuses in continuous operation is possible, since becomes required of the monitoring and operation less concentrated attention.

An important size in connection with the heat flow balance of the water bath is the warm entry by the sample. With the known AS 8400 made no Vortemperierung and the volume of the measuring cell amounts to approximate 15 ml. With a continuous measuring expiration with continuous new measuring cell fillings corresponding disturbances of the water bath temperature arise and thus longer correction times. Therefore it is better, if, as in another continuation of the apparatus according to invention described exhibits, the measuring cell a volume within the range of 2 ml and

strip electrodes. So a small volume permits a larger temperature difference because of the small volume ratio to the water bath to this. An other simplification of the Vortemperierung of the sample and an improvement of the procedure speed means. In place of the known glass branches in the measuring cell for the electrodes here simple strip electrodes become used, which became baked with platinum paste applied and.

The conversion of the possibility of a Vortemperierung of the sample with the invention process can be after a next embodiment of the invention so realized that a separate controllable Vorbad with an heat exchanger is provided for keeping at a moderate temperature the liquid sample. Such Vorbad, for example with a volume of 0,5 l, is whole simple constructed and can easily into the LRM integrated become. The cooling made in the known manner in particular by a Peltierelement. The heater can likewise take place via current reversal with the cooling element, so that the heat exchanger can become both the cool one and the heating used.

Starts and end of the series of measurements, at least however twice at the day, the known AS becomes 8400 standardized. In addition becomes standard sea water ampoule a shaken, opened and brought to the sample suction hose. Now the measuring cell becomes filled by means of a peristalsis pump. By a window the measuring cell can become observed, in order to prevent and around the pump to switch off be able disturbing air bubbles, before the sample water the exhaust-capillary achieved and it clogged. To the deflation of the measuring cell one locks with the finger an air hole in the front patch, by pressurized air from the measuring cell escapes. Thus a higher air pressure over the sample water in the measuring cell becomes constructed, which the sample water from the cell presses by a siphon and so that empties the measuring cell. The peristalsis pump however still remains with standard sea water filled. This fillings and deflation becomes coils of the cell the multiple repeated.

A corresponding next embodiment is against it with the LRM to the feedthrough of standard calibrations and measurements a four-way valve with entrances to an ampoule with standard sea water, to a bottle with sample water as well as to cleaning water and an air line a provided. With a such four-way valve simple between the lining up mediums selected can become. The measuring cell exhaust made by a capillary more insensitive to clogging, the cell can become by the simple controllability of the four-way valve automatic filled. For driving the sample liquid out after the measurement it is favourable after an other embodiment, if a diaphragm pump is provided. By this diaphragm pump, which can be very small dimensioned, pressurized air becomes generated only if the cell exhaust is connected over a simple two-way valve with the diaphragm pump. By the separation of the air flows pressurized air must become thus generated only so long, as it becomes required. With the sample change during rinsing the whole system including the pump becomes emptied, thus the sample water will become thorough exchanged and measurement error reduced.

The use of a peristalsis pump requires so far a visual inspection of the filling condition of the measuring cell. An important step to the automation of the measurements represents however an automatic filling with an amount of liquid, which fills the measuring cell safer. Therefore it is favourable, if is provided after an other invention arrangement to the filling of the measuring cell a metering pump, which does not have to become direct observed. Here it can concern however also a peristalsis pump, since the vent is no longer as sensitive with the LRM as with the known AS 8400, so that also light overfilling does not harm the measuring cell. The use of an optical Füllstandsfühlers is likewise possible.

As other improvements various measures can be realized, in particular with the LRM according to invention that a PC is provided for the water bath regulation, Messablaufsteuerung and result storage that the conductivity measurement of the liquid sample at a fully automatic self-balancing precision bridge made and that a display for the fulfilment of the measurement conditions provided is. With the known AS 8400 are made adjust one, balanced ones and standardisation procedures the manual by corresponding apparatuses, knobs and potentiometers. The LRM does not possess potentiometers. It becomes only once the so called "K15-Wert" of the standard sea water ampoule entered and three sufficient coincident measurements of the conductivity of the standard of sea water made. The referred K15-Wert the conductivity relationship with 15 DEG C and normal pressure, related to a certain potassium chloride solution as primary normal ones, whose concentration became so fixed that it has the same conductivity as standard sea water with 15 DEG C. The bridge-balanced made at all sites automatic. The salt content becomes from in the water bath the measured temperature, whose equivalency with the sample temperature becomes provided, and which conductivity after the UNESCO formula calculated. When standardizing the shape factor of the measuring cell as well as a possible calibration error of the precision thermometer becomes certain. The temporal measuring expiration becomes opposite the known apparatus substantial strong of the apparatus certain and thus more regular, which benefits the quality of the measurements. The standard sea water ampoule the sample hose remains will to changed and cannot the standard sea water dirty not get at the apparatus. An operative state, for example a too large temperature drift in the water bath, improper for measuring, becomes displayed with the LRM according to invention on a corresponding display. Altogether seen can become the LRM nearly complete from marketable components assembled, which is to be regarded as particularly inexpensive and uncomplicated to maintain.

Explanations to the bases with the invention, numerical examples

I) Proof of the equivalence acceptance between rehearsing and water bath temperature

The water bath temperature changes itself as well

EMI17.1

with

CB -> Thermal capacity

PB -> resultant heat flow

TB -> Water bath temperature

The time performance of the water bath temperature with constant, but whole balanced balance of the heat flow is not

$TB = \alpha t + T_0$  (2)  
with

EMI18.1  
-> time variation of the bath temperature: Drift  
 $T_0$  -> Bath temperature at present  $t_0$

Prerequisite for the Äquivalenzrechnung is that the time performance of the measuring cell and the thermometer can become shown as differential equation of first order

EMI18.2  
with  
 $\text{rope } M = RT \cdot CT$  -> Time constant of the thermometer  
 $T_M$  -> measured temperature  
with  
Blank -> thermal resistance water bath thermometer  
 $CT$  -> Thermal capacity of the thermometer

The solution of the differential equation bottom addition of a term for the calibration error reads

EMI18.3  
with  
DELTA  $T_M$  -> Calibration error

For times  $t \gg \text{rope } M$  is  $T_M = TB - \alpha \text{ rope } M$

The largest deviation between thermometer announcement and temperature of the measuring cell is  
 $T_M - T_{MC} = \alpha (\text{rope } M - \text{rope } MC) + \text{DELTA } T_M$  (5)  
with  
 $T_{MC}$  -> Temperature of the measuring cell  
 $\text{rope } MC$  -> Time constant of the measuring cell

The time course of the difference of the temperatures between thermometers and measuring cell is

EMI19.1  
with  
 $T_1$  -> Point of gate time 1

The bracketed term always is between 0 and 1.

The increase of the water bath temperature is assumed with straight

EMI19.2  
with a denominator always  $\leq 1$  follows  $\alpha_{\max} \geq \alpha$   
and used in (6)

EMI19.3

Since the time constant measuring cell approximately around the factor 100 is larger as those of the thermometer, is with  $\text{rope } MC > \text{rope } M$  of the denominators of the breakage ever smaller as the counters, so that the temperature difference remains for the always bottom maximum boundary out (5). The condition for equivalence of the temperatures between sample and water bath is detected thereby.

The water bath temperature is in the example rapid risen max as with  $\alpha$  agreed upon, but the display of the faster thermometer does not exceed this limit value first, the measurement with the slower measuring cell becomes thus not disturbed. Only if this state persists more prolonged, the thermometer and also the measuring cell will finally register an undue temperature rise. With reversal of drift conditions natural must become after recovery of the permissible conditions with the display of the thermometer still another definable time up to the recovery of the measurement conditions at the measuring cell maintained. The detection of the adherence to the measurement conditions is incumbent on the controlling computer with the automatic measurement.

## II) Error limit, temperature drift

An increase of the water bath temperature  $\theta_B$  bottom influence of a temporal constant stamped size runs time-more linear (analogue to capacitive circuits with the stamped sizes current and voltage). The time constant of the transducer (0.15 s) is a usually very small and can opposite time constants rope of the measuring cell, which lies with as 8400 within the range of 28 s, neglected become, even if z. B. only all 2 s a measurement value received becomes. The time constant rope the referred product from thermal resistance of the glass body of the measuring cell and the thermal capacity of the filled in sample. It is as time delay the measure for the largest permitted time distance

between the filling of the measuring cell and the first temperature measurement a property of the filled measuring cell and becomes with the construction of the apparatus once experimental certain.

The error limit calculated itself out:  
 $\Delta \theta = (D \theta / dt) \cdot \tau$

From this the temperature drift can become derived too  
 $\alpha = D \theta / dt = \Delta \theta / \tau$

If one gives to the prerequisites specified above a maximum permissible error limit  $\Delta \theta_{\max} = 0.3 \text{ mK}$  with to time constants  $\tau = 28 \text{ s}$  of the measuring cell, thereby a maximum permitted drift  $\alpha_{\max} = \Delta \theta_{\max} / \tau = 10 \text{ } \mu\text{K/s}$  from the second equation. Here it concerns an indication of amount, which applies both to positive and to negative temperature changes. A maximum permitted temperature drift  $\alpha_{\max}$  of  $10 \text{ } \mu\text{K/s}$  of the water bath temperature  $\theta_B$  is thus with these defaults assumed as example tolerable and leads not to a rule reconciliation. If the temperature drift  $\alpha$  stops only short time, the error limit  $\Delta \theta$  would remain smaller than natural as  $0.3 \text{ mK}$ . In the case of for example a maximum permissible error limit  $\Delta \theta_{\max}$  of  $0.1 \text{ mK}$  and a time constant  $\tau$  of  $15 \text{ s}$  results for the maximum permitted temperature drift  $\alpha$  a max value of approximate  $7 \text{ } \mu\text{K/s}$ .

After a time  $t_V$  after the filling of the measuring cell with to temperature-adapt liquid sample before-kept at a moderate temperature becomes their conductivity measured. In this time if the bath temperature rose  $\theta_B$  with the maximum permitted drift  $\alpha_{\max}$ , then prevails to the measurement between bath and sample temperature at present an error limit of  
 $\Delta \theta_V = \alpha_{\max} \cdot t_V$ .

⚙ top

Thus max  $\alpha_{\max}$  between fillings and takes a time of  $30 \text{ s}$  in continuation of the numerical example specified first as maximum time interval  $t_{V\max} = \Delta \theta_{\max} / \alpha_{\max}$ , which however light can be kept, results. The error added caused by this time delay itself to the current error limit, it should not be estimated however smaller as the maximum permissible error limits.

### III) Heat flows

With the water bath and flowing off heat flows acts it in detail over

- the heat flow  $P_C$ , which becomes pumped by the cooling from the water bath,
- the heat flow  $P_H$ , which becomes introduced by the heater into the water bath,
- the heat flow  $P_I$ , which becomes generated by the temperature difference between the environment and the water bath, lying close over the thermal resistance of the water bath isolation, with  $P_I = (\theta_B - \theta_L) / R_{WI}$ ,
- the heat flow  $P_R$ , which becomes introduced by agitating into the water bath,
- the heat flow  $P_p$ , which of the sample, which is fill inable continuous new into the measuring cell, into the water bath introduced becomes, if its temperature deviates from the water bath temperature, with  $P_p = C_w V / t (\theta_P - \theta_B)$  ( $V/t$  = middle volume flow with filling in),
- the heat flow  $P_M$ , which becomes introduced by the electrical power of the sensors into the water bath, and
- the heat flow  $P_B$ , which becomes introduced by an illumination into the water bath. This can become usually neglected.

As good a cover of the bath as possible upward ensures for the fact that no additional considering heat flow arises by evaporation or condensation of the room air-moist. The cooling performance  $P_C$  becomes as constant with constant current by the cooling element assumed, although its warm pumping ability depends also something on the temperature difference between warmer and cold side. The heat flow by the insulation of the bath container  $P_I$  is the temperature difference between the interior and the environment proportional and ranks thereby among the variable sizes, just as the warm one, which become carried of samples with different temperature into the bath. This becomes a pulsed heat flow by regular renewed fillings of the measuring cell with the middle volume flow  $V/t$ . The electrical power, which becomes brought by the sensors into the bath, is to be neglected for its temperature.

In analogy to the ohmic law a thermal resistance law describes the temperature difference  $\Delta \theta$  over thermal resistance blank, by which an heat flow  $P_W$  flows, too:  
 $\Delta \theta = R_{th} \cdot P_W$

If an heat flow  $P_W$  flows into a body with the thermal capacity  $C_W$ , then changes its temperature  $\theta$  in accordance with:  
 $D \theta / dt = P_W / C_W$

Hereby the changed sum of the heat flows mentioned the water bath temperature too:  
 $D \theta_B / dt = 1/C_W (P_C + P_H + P_I + P_R + P_p + P_M)$

### IV) Thermal resistance

The thermal resistance for a Peltierelement of the size  $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$  does not come over  $1 \text{ k/W}$  outside. The wall



isolation has now resistor of 1,5 K/W, the total resistance lies thus with 0,6 K/W and can by a still so good wall isolation only on 1k/W increased become. On the other hand the increased insulation of the Peltierelements on the bath side by a 3 mm strong PVC plate of the size 40 mm x 80 mm its thermal resistance on 7 K/W. The space side becomes however further as good by a large heat sink and an intensive fan as possible on room temperature held. Now the entire thermal resistance amounts to 1.2 K/W. This additional insulation of the Peltierelements limited however the heat flow on approximately 5 W, pumpable from the bath, because the temperature difference over the insulation plate amounts to 6 K/W.  $5 \text{ W} = 30 \text{ K}$ . If in the bath a temperature of 20 DEG C prevails, is the cold side of the Peltierelements on -10 DEG C, while itself its warm side, under which thermal resistance of the heat sink finds, on approximately 25 DEG C. In order to be able to pump with a temperature difference of 35 K still another heat flow of 5 W, is required therefore a parallel operation of two or several Peltierelementen if necessary.

Embodiments of the invention to the resuming understanding of the invention process to the determination of the salt content of liquids and an apparatus for procedure execution become subsequent more near explained on the basis the schematic figs.

Shows:

Fig. 1 a flow chart for the invention process,

Fig. 2 a Energieschema for a variable disturbance compensating with the now used control parameter "temperature drift" and to the comparison with the known control parameter "temperature" and

Fig. 3 a block diagram for an apparatus to the feedthrough of the invention process.

⚙ top

In Fig. 1 are the steps typical for the invention process in an effect river shown. First a standard calibration performed becomes with standard sea water SSW with the K15-Wert. The calibration run corresponds to the down described actual measuring run in its flow. If three measurements of the salt content S have one behind the other the same value  $SS1 = SS2 = SS3$ , then the calibration procedure is successful completed. The bridge-balanced made automatic. A status message and the result are passed on to a PC. Simultaneous one becomes with the calibration the shape factor FF of the measuring cell MC and a if necessary present calibration error key-field of an used thermometer implicit considered. As long as the measurement errors are small, their summary is in a shape factor permissible.

In the subsequent measuring run a SAMPLE becomes first by heat and cool Vorbad a PB the adaption of the sample temperature theta P to the bath temperature theta B and afterwards into a measuring cell MC passed, which is in a larger water bath stock disposed. In the measuring cell MC the electrical conductivity becomes kappa measured and the value the PC supplied. Afterwards the measuring cell MC over pressurized air becomes emptied with distilled water cleaned and with a new sample filled. The distribution of the single flows of material made over a four-way valve FV controllable of the PC. The measuring run can become continuous repeated. Into certain time intervals an automatic renewed calibration procedure is slid.


During the measurement of the electrical conductivity kappa the continuous bath temperature becomes theta B measured and from this of the PC bottom consideration of the time t between two measurements a temperature drift alpha calculated. Permissible becomes provided that the bath temperature theta B with the sample temperature theta P in the measuring cell MC up to an arbitrary small predeterminable error limit DELTA theta agrees. The amount of the temperature drift alpha must lie below a predetermined permitted maximum value alpha max, in order to cause no rule reconciliation. Short one before reaching the permitted maximum value alpha the max temperature drift becomes automatic over a Rührpropeller Q a middle heat flow PHm (including the kinetic agitator achievement PR) compensating the entire, the water bath of affecting heat flow Pges including the heat flow from the environment Pi and a cooling performance PC up to a remainder heat flow Prest changed. The remainder heat flow Prest may not cross a predetermined, maximum remainder heat flow Prestmax. Otherwise the control intervenes.

The control parameters is thus the temperature drift alpha, which becomes max set in respect the predetermined maximum permitted temperature drift alpha. The maximum permitted temperature drift alpha max calculated itself as quotient from the predetermined maximum permissible error limit DELTA theta max between bath and sample temperature theta B, theta P and the time constants rope ( $\alpha \text{ max} = \text{DELTA theta max rope}$ ), determined with the construction of the measuring cell MC. The manipulated variable in the control circuit is the heating power PH, which becomes over the Rührpropeller Q into the water bath stock introduced, and which is variable disturbance the sum of all arising heat flows Pges.

From the measured values for the temperature theta B of the water bath stock and for the conductivity kappa the filled in SAMPLE becomes final with a computational program conventional in oceanography according to the UNESCO formula the salt content S of the SAMPLE calculated. The calculated value and disturbances in the procedure become optical displayed.

The Fig. 2 a Energieschema belonging to the respective control procedure is to be inferred. In order to be able to show the energy balance optimum with the invention process with the LRM (in the fig down), also the energy balance is with the prior art method with as 8400 shown to the comparison (in the fig above). Over a time axis t are the heat flows into the water bath and the heat flows from the water bath as surfaces up to limit curves shown. To times tX1 and tX2 occur suddenly larger disturbances by heat flows PI from the environment, which required make a compensating. For example human beings step a door opened and warm one as heat source to the water bath, to the time tX2 will can from the space escape to the time tX1. With both rule procedures the cooling performance is always constant. With AS 8400 is also the agitator achievement PR constant and an additional heating power PH arises. This becomes introduced by two-point-regulated heater lamps. With the LRM made compensating of the disturbance by an

heating power PH additional for agitator achievement PR by the controllable speed regulation of the Rührerquirls Q. Significant one is to be recognized with as 8400 the saw tooth-like course of the water bath temperature theta B, which is aligned to keep a constant water bath temperature theta B as control parameters. On the other hand the water bath temperature shows theta B with the LRM a to a large extent continuous course. If the temperature drift alpha their permissible maximum value does not exceed is an other adaption of the agitator achievement PR not required. Those known expensive automatic constant of the bath temperature theta B is void with the LRM. With the registered times for calibrations Kt1, Kt7 and measurements Mt2. . Mt6 is to be seen significant, like very the wasserbad and/or. Sample temperature theta B, theta P with the state of the art from that implicit provided temperature to deviate can, while it becomes max measured with the invention process up to the maximum permissible error limit DELTA theta each time and direct enters formula evaluation of the salt content S. The very much higher measuring accuracy achieved thereby is obvious.

In Fig. 3 is a conductivity reference measuring position LRM as preferred arrangement to the feedthrough of the invention process shown. The LRM exhibits a water bath stock and a separate Vorbad PB. In the Vorbad PB, which is over a Peltierelement PE both heating and cool, a Vorwärmetau PWT is to temperature-adapts between a SAMPLE, which becomes from a Probenflasche B removed (or standard sea water SSW to the calibration from an ampoule A), and the water bath stock. In the water bath stock a rear main heat exchanger CR is a measuring cell MC disposed. This exhibits four strip electrodes SE to the measurement of the variable river and tension-large. Nearly all flows of material will flow from a metering pump DP promoted and over tubes T over a four-way valve FV as manifolds. For the emptying of the measuring cell MC required pressurized air by a diaphragm pump MP bedarfsweise generated and over a two-way valve TV is channeled into the measuring cell MC. In the measuring cell MC the electrical conductivity K measured becomes a not other fully automatic self-balancing precision bridge represented by a PC, becomes automatic controlled with which the entire procedure, at. Further a precision thermometer TM to the measurement of the water bath temperature theta B and a number of revolutions-controllable Rührpropeller Q with a marine propeller propeller FR are to the control of the temperature drift alpha over the middle introduced heating power PHm disposed in the water bath stock. In the represented embodiment it concerns the commercial available thermometer  top "SBE3plus" of the company "Seabird", which drifts to less than 1 due to its stability mK over an year and which problem-free masters requirements posed. The Rührpropeller Q has an electric motor EM disposed outside of the water bath and works against a stable refreshing Peltierelement PE, which is provided to the increase of the thermal resistance R just like the water bath stock with an insulation I.

In the selected embodiment the Rührpropeller Q has a capacity range between 3 W and 5 W and thus an operating point with 4 W. Bottom consideration of the relationship between temperature and heat flow ( $D \theta / dt = P / CW$ ) and the predetermined bordering and materials values then the heat flow balance with can become 1 W balanced. If one may deviate 0.5 W for the sample heat flow PP reserved, the ambient temperature theta L now 1K from the water bath temperature theta B, without the temperature drift alpha accepts undue high values. In the case of these values an entire thermal resistance of 2c/W results. If the insulation I von Peltierelement PE and heat exchanger CR has a resistor of 7 K/W, a resistor of 2,8 K/W becomes required for the bath isolation. In addition the resistance value must become corresponding increased if necessary.

From the relationship specified above bottom default of the maximum permissible temperature drift alpha can become  $\max = D \theta / dt$  and Kenntnis of the resultant thermal capacity CWB of the water bath stock (VW.CWS) of the tolerable remaining errors of the heat flow Prest calculated which can be balanced. For example an alpha of  $\max = 7 \mu K/s$  and a CWB = 67,10 result  $3 < \text{for} > Ws/K$  for a water bath with VOLKSWAGEN = 16 l volume at a specific CWS value for waters of  $4,2 \cdot 10 < 3 > WG (1K)$  a performance Prest = 0.47 W. With an improved thermal resistance RWI = 1.2 K/W of the water bath DELTA can deviate theta = R.P now the ambient temperature theta L by 0,56 K from the bath temperature theta B in accordance with the relationship, without the control engage would have.

#### Formula and reference symbol list

A ampoule  
 B Probenflasche  
 CWB thermal capacity of the water bath  
 CW thermal capacity  
 CWS specific thermal capacity  
 DP metering pump  
 EM electric motor  
 FF shape factor  
 I insulation  
 K15 default value  
 Key-field calibration error  
 Kt1/2 calibration times  
 LRM conductivity reference measuring position  
 Mt2. ,6 points of gate time  
 MC measuring cell  
 MP diaphragm pump  
 PB Vorbad  
 PC personnel computer  
 PE Peltierelement  
 Pges entire heat flow  
 PH heating power  
 PHm middle heating heat flow  
 PI heat flow from the environment  
 PC cooling performance  
 PP heat flow by the sample  
 PR kinetic agitating achievement  
 Prest remainder heat flow

Prestmax maximum remainder heat flow  
PW heat flow  
SAMPLE liquid sample  
PWT Vorwärmetau  
Q Rührpropeller  
R thermal resistance  
S salt content  
SS1, S2, S3 individual measuring  
SE strip electrode  
FR marine propeller propeller  
SSW standard sea water  
t time  
T tube  
TM thermometer  
tV time interval fillings/fairs  
TV two-way valve  
FV four-way valve  
Stock water bath  
CR heat exchanger  
theta P sample temperature  
theta B bath temperature  
DELTA theta max maximum permissible measurement error  
alpha temperature drift  
alpha max maximum permitted temperature drift  
kappa electrical conductivity  
rope time constant of the measuring cell

 [top](#)


[Claims of DE19921079](#)
[Print](#)
[Copy](#)
[Contact Us](#)
[Close](#)

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The [esp@cenet](mailto:esp@cenet) Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

1. Method to the determination of the salt content of a liquid sample in a measuring cell, kept at a moderate temperature by liquids by standard-calibrated measurements of the electrical conductivity, which is in a stable cooled and mechanical agitated as well as heatable and outward insulated water bath disposed, bottom rule-parametric consideration of the thermal ratios in the water bath, characterised in that the current water bath temperature ( $\theta_B$ ) as equivalency for the sample temperature ( $\theta_P$ ) with an high repetition accuracy measured becomes including one of the required accuracy during the salt content regulation (s) of fixed maximum permissible error limit ( $\Delta\theta_{\max}$ ) between wasserbad and sample temperature ( $\theta_B$ ,  $\theta_P$ ) and that the control parameters for the consideration of the thermal ratios the temporal drift derivable from the temperature measurements ( $\alpha = \Delta\theta_B / t$ ) of the water bath temperature ( $\theta_B$ ) is, whose permitted maximum value ( $\alpha_{\max}$ ) is as quotient ( $\alpha_{\max} = \Delta\theta_{\max} / \text{rope}$ ) from that maximum permissible error limit ( $\Delta\theta_{\max}$ ) and time constants (rope) of the measuring cell (MC) for a temperature equalizing between the measuringcell-inner and the water bath (stock) defined.

2. Measurement method according to claim 1, characterised in that the permitted maximum value of the temporal drift ( $\alpha_{\max}$ ) of the water bath temperature (SELF-SERVICE) is kept by a delay-poor and rapid controllable balance the water bath (stock) and flowing off heat flows ( $P_{\pm}$ ) in such mass that the resultant amount of the remainder heat flow (Prest) does not exceed a corresponding predetermined maximum value (Prestmax).

3. Measurement method according to claim 2, characterised in that the water bath temperature ( $\theta_B$ ) by means of the resultant remainder heat flow (Prest) of approximate with a deviation of 1K on the middle ambient temperature held becomes.

4. Measurement method after at least one of the claims 1 to 3, characterised in that the energy entry into the water bath (stock) by the agitation (PR) also to its rapid and delay-poor, controllable heating (PH) exploited becomes.

5. Measurement method after at least one of the claims 1 to 4, characterised in that the thermal resistance (R) of the outer isolation (I) of the water bath (stock) high is.

6. Measurement method after at least one of the claims 1 to 5, characterised in that the thermal resistance (R) of the water bath cooling (PE) on the bath side high is.

7. Measurement method after at least one of the claims 1 to 6, characterised in that the temperature of the liquid sample ( $\theta_P$ ) in a separated regulated Vorbad (PB) of the water bath temperature ( $\theta_B$ ) is adapted.

8. Measurement method after at least one of the claims 1 to 7, characterised in that the measuring expiration automatic and computerized (PC) runs off and the salt content (s) of the liquid sample (SAMPLE) from the measured values for temperature ( $\theta_B$ ) and conductivity ( $\kappa$ ) after the UNESCO formula calculated becomes.

9. Apparatus to the performing the method to the determination of the salt content of a kept at a moderate temperature of a liquid sample by liquids by standard-calibrated measurements of the electrical conductivity, which is transferable from a Probenflasche into a measuring cell, which is in a water bath disposed, that with a cool, an agitating and an heating member as well as with an heat exchanger equipped is and at its wall an outer isolation exhibits, and a control device to the consideration of the thermal ratios in the water bath after at least one of the preceding claims 1 to 8 also, characterised in that to the direct measurement of the current water bath temperature ( $\Delta\theta_B$ ) with an high repetition accuracy a precision thermometer (TM) in the water bath provided is, a long term stability of bottom 1 mK per Year and a time constant of bottom 0.5 s exhibit.

10. Measurement device according to claim 9, characterised in that the precision thermometer (TM) with temperature-dependent semiconductor resistors equipped is.

11. Measurement device according to claim 9 or 10, characterised in that to the agitation and heating of the water bath (stock) intended stirrers as number of revolutions-expensivable Rührpropeller (Q) with a marine propeller-similar stirring blade (FR) with high hydrodynamic efficiency formed is, which is more drivable by a stepless controllable and outside of the water bath (stock) disposed electric motor (EM).

12. Measurement device after at least one of the claims 9 to 11, characterised in that in the wall of the water bath (stock) at least a Peltierelement (PE) disposed is, which exhibits a thermal insulation (I) on its cool side in the water bath (stock).

13. Measurement device after at least one of the claims 9 to 12, characterised in that the measuring cell (MC) a volume within the range of 2 ml and strip electrodes (SE) exhibits.

14. Measurement device after at least one of the claims 9 to 13, characterised in that a separate controllable Vorbad (PB) with Vorwärmetau (PWT) for keeping at a moderate temperature the liquid sample (SAMPLE) provided is.

15. Measurement device after at least one of the claims 9 to 14, characterised in that to the feedthrough of standard calibrations and measurements a four-way valve (FV) with entrances to an ampoule (A) with standard sea water (SSW), to a bottle (B) with sample water (SAMPLE) as well as to cleaning water and an air line (H<sub>2</sub>O, air) a provided is.

16. Measurement device after at least one of the claims 9 to 15, characterised in that to the deflation of the measuring cell (MC) a diaphragm pump (MP) provided is.

17. Measurement device after at least one of the claims 9 to 16, characterised in that to the filling of the measuring cell (MC) a metering pump (DP) provided is.

18. Measurement device after at least one of the claims 9 to 17, characterised in that an arithmetic unit (PC) for the water bath regulation, Messablaufsteuerung and result storage provided is.

 top

19. Measurement device after at least one of the claims 9 to 18, characterised in that the conductivity measurement of the liquid sample (SAMPLE) at a fully automatic self-balancing precision bridge made.

20. Measurement device after at least one of the claims 9 to 19, characterised in that a display for the fulfilment of the measurement conditions provided is.



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 199 21 079 A 1

21 Aktenzeichen: 199 21 079.9  
22 Anmeldetag: 30. 4. 1999  
43 Offenlegungstag: 16. 11. 2000

51 Int. Cl. 7:  
G 01 N 27/416  
G 01 K 13/02

DE 199 21 079 A 1

71 Anmelder:  
Stiftung Alfred-Wegener-Institut für Polar- und  
Meeresforschung, 27568 Bremerhaven, DE

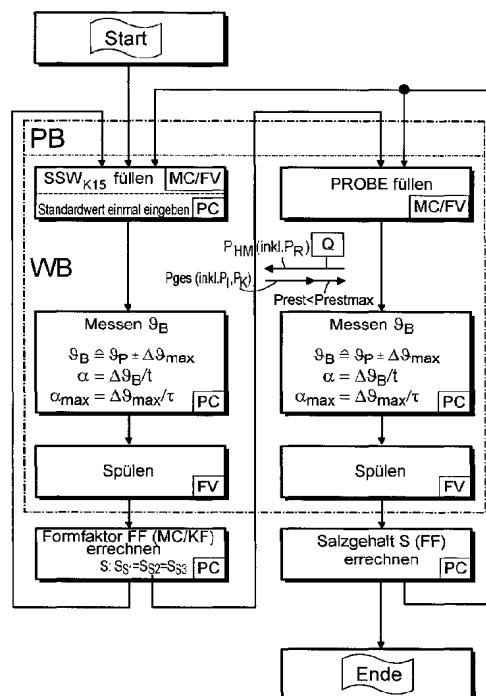
72 Erfinder:  
Ohm, Klaus, Dipl.-Phys., 27572 Bremerhaven, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten und Vorrichtung zur Verfahrensdurchführung

57 Bekannte Verfahren haben die die Flüssigkeitsprobe umgebende Wasserbadtemperatur zum Regelparameter. Ziel ist es dort, die Wasserbadtemperatur konstant zu halten, um die Kalibrierungsvoraussetzungen zu erfüllen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird stattdessen ein Maß für die größte erlaubte Drift ( $\alpha_{\max}$ ) der Wasserbadtemperatur ( $\theta_B$ ) entwickelt, die als Äquivalent für die Proben- temperatur ( $\theta_P$ ) gemessen wird. Damit ist das Problem der Temperaturregelung, das hauptsächlich durch Verzögerungen im Regelkreis entsteht, deutlich vereinfacht. Der Regler muss nur noch eine Drift ( $\alpha$ ) erkennen und die Summe der auftretenden Wärmeströme bis auf einen Restfehler ( $P_{\text{restmax}}$ ), der aus einem zulässigen Schleppfehler ( $\Delta\theta_{\max}$ ) zwischen Wasserbad- und Proben- temperatur ( $\theta_B$ ,  $\theta_P$ ) resultiert, auf Null bringen. Zum schnellen Ausgleich wird die Wärmeabgabe eines drehzahlsteuerbaren Rührpropellers (Q) genutzt. Weiterhin werden bei einer Anordnung zur Durchführung des Verfahrens eine Reihe von konstruktiven Verbesserungen angegeben. Insgesamt werden sehr viel genauere Messergebnisse erzielt. Eingesetzt werden können Verfahren und Anordnung überall dort, wo Salzgehaltsbestimmungen von Flüssigkeiten von Interesse sind, beispielsweise in der Ozeanographie und hier insbesondere in der Polarforschung.



DE 199 21 079 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten durch standardkali-  
brierte Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einer temperierten Flüssigkeitsprobe in einer Messzelle, die in einem  
beständig gekühlten und mechanisch gerührten sowie heizbaren und nach außen isolierten Wasserbad angeordnet ist, unter  
regelparametrischer Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad und auf eine Vorrichtung zur Ver-  
fahrendurchführung.

Zustandsgrößen im thermodynamischen Sinn beschreiben den Zustand einer Flüssigkeit eindeutig. Insbesondere für  
Meerwasser als wohldefinierte Flüssigkeit genügen drei Zustandsgrößen für die Beschreibung, alle anderen fassen sich  
aus diesen ableiten. Die klassische Ozeanographie sieht den Größensatz aus Temperatur, Salzgehalt und Druck als die  
drei in Meerwasser am einfachsten und genauesten zu messenden Zustandsgrößen an. Durch den Einsatz von elektri-  
schen Sonden können ab etwa 1960 die elektrische Leitfähigkeit, die Temperatur und der Druck des Meeres kontinuier-  
lich in situ elektrisch gemessen werden. Dabei wird anstelle der klassischen Zustandsgröße "Salzgehalt" die "elektrische  
Leitfähigkeit" in den Satz der drei den Zustand von Meerwasser beschreibenden charakteristischen Messgrößen aufge-  
genommen, weil diese in situ einfacher messbar und mit Hilfe einer empirischen, genormten Formel in den Salzgehalt um-  
rechenbar ist. Obwohl man heute also zur Bestimmung der Flüssigkeitsdichte den Salzgehalt nicht bräuchte, muss man  
ihn zum Verständnis ozeanischer Vorgänge heranziehen. Der Salzgehalt als konservative Größe bleibt sowohl bei Tem-  
peratur- als auch bei Druckänderungen konstant und wird auch durch Stoffwechselvorgänge der im Meer lebenden Pflan-  
zen und Tiere nicht beeinflusst. Er unterliegt bei der Mischung unterschiedlich salzhaltigen Meerwassers einfachen Reg-  
eln, die sich aus der Erhaltung der Massen des Wassers und des Salzes ergeben. Daher ist der Salzgehalt ausgezeichnet  
zur Charakterisierung von Wasserkörpern und als Tracer zur Untersuchung großräumiger Strömungen geeignet. Aber  
auch bei anderen Flüssigkeiten, beispielsweise in der Arzneimittelchemie oder der Lebensmittelanalyse, kann die Kennt-  
nis des jeweiligen Salzgehaltes von Bedeutung sein.

Aus dem Stand der Technik sind unterschiedliche Verfahren und Anordnungen zur Bestimmung des Salzgehaltes von  
Flüssigkeiten bekannt. In der japanischen Patentschrift JP 63111457 (1988) ist ein Verfahren angegeben, bei dem der  
Salzgehalt aus den Zustandsgrößen Temperatur, Druck und Schallgeschwindigkeit ermittelt wird. Dazu werden Ultra-  
schall-Messstrecken im Unterwasserbereich positioniert und die Laufzeiten von oszillatorgenerierten, sinusförmigen Ul-  
traschallsignalen zwischen Sender und Empfänger registriert.

In der japanischen Patentschrift JP 60161554 (1985) wird eine andere Methode zur in-situ-Messung der Seewasser-  
Salzkonzentration offenbart, bei der eine Spule mit geeignetem Windungsdurchmesser und Länge in einem unmagneti-  
schen, nichtmetallischen und wasserdichten Behälter in die See abgesenkt und mit einer Wechselspannung beaufschlagt  
wird. Der magnetische Fluss durchsetzt dann das umgebende Seewasser. Die Leitfähigkeit und damit die Höhe des In-  
duktionsstromes durch das Wasser wird vom Salzgehalt bestimmt. Der Induktionsstrom im Wasser erzeugt eine Gegen-  
induktion in der Spule, die den Spulenstrom schwächt. Der gemessene Spulenstrom ist dann ein direktes Maß für die  
Salzkonzentration in der Seewasser. Eingeführt wurde die induktive Methode bereits 1957 in dem Aufsatz "Gerät zur  
Schnellregistrierung in der Ozeanographie" von H. Hinkelmann (Z. f. angewandte Physik einschl. Nukleonik, Band IX,  
H10, S. 505–513). Der Seewasserwiderstand wird als Zweig einer fast abgeglichenen Wechselstrombrücke verwendet.  
Durch einen komplexen Brückenwiderstand wird ein Phasenwinkel zwischen der Eingangs- und der Ausgangsspannung  
erzeugt, der abhängig vom Seewasserwiderstand ist. Dieser Phasenwinkel bestimmt die Frequenz eines Oszillators, der  
die Wechselstrombrücke enthält.

Bei den entsprechenden Geräten zu diesen beiden Verfahren handelt es sich um Laborgeräte zur Kalibrierung von in-  
situ-Geräten. Zu diesen findet man genauere Beschreibungen in den Aufsätzen "A conductivity bridge for measurement  
of the salinity of sea water" (1956, Schleicher, Bradshaw, Journal Conseil Permanent International pour l'Exploration de  
la Mer, Band 22, S. 9–20); "A modification of the Werner-Smith-Soule salinity bridge for the determination of salinity in  
sea water with details of construction, operation and maintenance (Paquette, 1958, Univ. of Washington, Department of  
Oceanography, Technical Report No. 54-14, S. 1–57); "A new automated laboratory salinometer" (1975, Dauphinee,  
Klein, Sea Technology, Band 16, S. 23–25) oder "Progress in the measurement of salinity and oxygen at the Woods Hole  
Oceanographic Institution" (1987, Knapp, Stalcup, Technical Report, WHOI-87-4, Woods Hole Oceanographic Institu-  
tion, S. 27 ff.).

In der japanischen Patentschrift JP 62085852 (1987) wird ein Verfahren beschrieben, mit dem der Salzgehalt in Flüs-  
sigkeiten gemessen werden kann, deren Temperatur von einer Referenztemperatur abweicht. Dazu wird die Leitfähig-  
keits-Messspannung durch eine temperaturabhängige Kompensationsspannung geteilt. Bei dem aus dem Aufsatz "An in-  
ductive Salinometer" von Brown und Hamon (1961, Deep-Sea-Research, Band 8, S. 65–71) bekannten Gerät wird die  
Temperaturabhängigkeit mittels NTC-Thermistoren ausgeglichen.

Aus der kanadischen Patentschrift CA 1199367 bzw. aus der korrespondierenden amerikanischen Patentschrift  
US 4511845 ist ein Verfahren zur Ermittlung des Salzgehaltes bekannt, das auf der Bestimmung einer Leitfähigkeitsrate  
von Probenwasser zu Standard-Seewasser beruht. Die wesentlichen Inhalte dieser Patentschriften sind auch in dem Pro-  
spekt "Laboratory Salinometer – Autosal – Model 8400 A" der Firma Guildline Instruments, Ltd. P. O. Box 99, Smith  
Falls, Ontario, K7A 4S9 Canada, veröffentlicht. Von diesem Prospekt geht die Erfindung als nächstliegendem Stand der  
Technik aus. Da es sich hierbei um ein Geräteblatt handelt, soll jedoch zunächst das zugrundeliegende Messverfahren,  
das auch in den Patentschriften beschrieben wird, erörtert werden.

Das Verfahrensprinzip des Autosal (AS) 8400 besteht darin, dass die elektrische Leitfähigkeit einer Seewasserprobe  
gemessen wird, nachdem der Formfaktor der Messzelle und die Probentemperatur an Standardseewasser als Normal im-  
plizit bestimmt worden sind. Dabei wird vorausgesetzt, dass der Formfaktor und die Temperatur bis zur nächsten Stan-  
dardisierung konstant bleiben. Es wird das Verhältnis der Leitfähigkeit einer Seewasserprobe zu Standardseewasser bei  
einer bestimmten Temperatur bestimmt. Der Salzgehalt wird nach der "Praktischen Salzgehaltsskala von 1978" berech-  
net. Der Temperaturterm dieser Formel hat einen geringen Einfluss auf das Ergebnis der Salzgebhaltsberechnung, sodass  
die tatsächlich während der Messung herrschende Temperatur nicht besonders genau bekannt sein muss. Wichtig ist je-

doch, dass die beim Standardisieren herrschende Temperatur stabil bleibt. Jede Temperaturdrift schlägt voll mit der nicht unbeträchtlichen Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Meerwassers von der Temperatur durch. Für die angestrebte Messgenauigkeit des Salzgehaltes muss die Temperatur zwischen zwei Standardisierungen deshalb sehr genau konstant gehalten werden. Damit diese Konstanz, die für die Temperaturregelung und die Einhaltung der Umgebungsbedingungen eine sehr hohe Anforderung darstellt, erreicht werden kann, sollte sich der Verfahrensprozess zum Erreichen der bestmöglichen Genauigkeit mindestens über vier Tage einschwingen können. Gleiches gilt nach jeder aufgetretenen Störung im Verfahrensablauf, beispielsweise durch Fehler bei der manuellen Bedienung. Um zu erreichen, dass das Probenwasser die Temperatur des Bades annimmt, wird die Probe durch eine Metallkapillare im Wasserbad, die als Wärmetauscher fungiert, geleitet. Kann jedoch durch einen zu großen anfänglichen Temperaturunterschied der Wärmetauscher die Temperaturangleichung nicht vollständig bewirken, ist die zweite Voraussetzung nicht erfüllt. Bei abweichender Proben-  
temperatur wird durch den Wärmetauscher Wärme in das Bad eingetragen, die zu einer Temperaturänderung führen kann, die über den zulässigen Toleranzen liegt.

Die Betriebserfahrung mit dem im AS 8400 realisierten Messverfahren hat gezeigt, dass auch vom Hersteller noch zugelassene Proben-temperaturabweichungen zu unzulässigen Temperaturänderungen im Wasserbad führen können. Auftretende Störungen können nicht befriedigend ausgeglichen werden. Um trotzdem genaue Messungen durchführen zu können, muss das bekannte Messverfahren deshalb in einem hochkonstanten Klimaraum durchgeführt werden, wie er bei Felduntersuchungen jedoch nur auf wenigen Forschungsschiffen zur Verfügung steht. Auf Schiffen, die über keine dergartig aufwendige Laborausstattung verfügen, müssen deshalb die Proben im Institutslabor untersucht werden. Während der üblichen Lagerzeiten von mindestens vier Wochen bis zur Heimkehr des Schiffes können jedoch gravierende Probenveränderungen eintreten. Zusammenfassend gesehen ist also bei dem bekannten Verfahren und bei dem Gerät zu seiner Durchführung eine zu starke Abhängigkeit von den Umgebungs- und Betriebsbedingungen und von der Person des Bedieners festzustellen.

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Problemstellung ist deshalb darin zu sehen, die bei dem bekannten Verfahren auftretenden Schwierigkeiten zu vermeiden und darüber hinaus durch eine Reihe von geeigneten technischen Maßnahmen eine entsprechende Vorrichtung zur Verfahrensdurchführung deutlich zu verbessern. Ziel der Erfindung sollte eine höhere Messgenauigkeit bei einfacherem und sicherem Betrieb sein. Dabei sollten auch die Aspekte der Automatisierung und der Ökonomie Berücksichtigung finden.

Diese Problematik wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren dadurch gelöst, dass die aktuelle Wasserbadtemperatur als Äquivalent für die Proben-temperatur mit einer hohen Wiederholgenauigkeit gemessen wird unter Einbeziehung eines von der geforderten Genauigkeit bei der Salzgehaltsbestimmung festgelegten maximal zulässigen Schleppfehlers zwischen Wasserbad- und Proben-temperatur und der Regelparameter für die Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse die aus den Temperaturmessungen ableitbare zeitliche Drift der Wasserbadtemperatur ist, deren erlaubter Maximalwert als Quotient aus dem maximal zulässigen Schleppfehler und einer Zeitkonstanten der Messzelle für einen Temperaturausgleich zwischen dem Messzelleninneren und dem Wasserbad definiert ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die übliche Konstanthaltung der Wasserbadtemperatur, deren Regelung hauptsächlich durch auftretende Totzeiten im Regelkreis äußerst schwierig ist, zur Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad aufgegeben. Die Wasserbadtemperatur kann sich jetzt entsprechend den unbeeinflussten Umgebungsbedingungen einstellen. Dabei muss nur ihre Änderungsgeschwindigkeit bei auftretenden Veränderungen in vorgegebenen Grenzen liegen, ansonsten greift eine Bilanzregelung ein. Das Verfahren kann deshalb in einem normalen Laborraum durchgeführt werden. Es werden die aktuellen Wasserbadtemperaturen mit einer hohen Wiederholgenauigkeit, d. h. mit einer hohen Auflösung gemessen und mit der registrierten Zeit zwischen den einzelnen Messungen bzw. zur Standardkalibrierung zur Ermittlung einer zeitlichen Temperaturdrift als Regelparameter in Relation gesetzt. Bei der Standardkalibrierung werden die realen Werte einer aktuell verwendeten Standard-Seewasserprobe zugrundegelegt und mögliche Kalibrierfehler des Temperaturfühlers berücksichtigt. Damit kann für die Bestimmung des Salzgehalts der Flüssigkeitsprobe die angezeigte Wasserbadtemperatur ohne weitere Berücksichtigung des Messfehlers des Temperaturfühlers eingesetzt werden.

Die Grundvoraussetzung für diese Vorgehensweise ist die Annahme einer Äquivalenz zwischen der für den Salzgehalt der Flüssigkeitsprobe relevanten Proben-temperatur  $\vartheta_p$ , die aber in der Messzelle selbst nicht mit der notwendigen Präzision gemessen werden kann, ohne die Leitfähigkeitsmessung unzulässig zu beeinträchtigen, und der ohne wesentliche Beeinflussung messbaren Wasserbadtemperatur  $\vartheta_B$ . Dabei soll mit dem Begriff "Äquivalenz" ausgedrückt werden, dass die Gleichheit zwischen Proben-temperatur  $\vartheta_p$  und Wasserbadtemperatur  $\vartheta_B$  nur bis auf eine zulässige Differenz postuliert wird. Bei dieser zulässigen Differenz handelt es sich um einen "Schleppfehler"  $\Delta\vartheta = \vartheta_B - \vartheta_p$ , der dadurch hervorgerufen wird, dass Bad und Probe nicht sofort die gleiche Temperatur haben, wenn sich die Badtemperatur  $\vartheta_B$  ändert. Sein Grenzwert wird in Abhängigkeit von der für den Salzgehalt gewünschten Ergebnissenauigkeit als "maximal zulässiger Schleppfehler"  $\Delta\vartheta_{\max}$  fest vorgegeben.

Die Messgenauigkeit der Temperatur lag bei den ersten CTD-Messungen im Bereich von 10 mK. Der Fortschritt der Messtechnik ermöglichte jedoch genauere Messungen. Diese wurden geradezu gefordert, als Ozeanographen sich polaren Gebieten zuwandten. Dort ist der vorkommende Wertebereich gegenüber dem Weltozean stark eingeschränkt und besonders der Bereich in der Umgebung des Gefrierpunktes von Wasser relevant, sodass eine entsprechend höhere Messgenauigkeit im Bereich von 1 mK angestrebt werden sollte. Sie zu erreichen, erfordert verbesserte Messverfahren und gegen Quereinflüsse unempfindlichere Bauteile, aber auch reproduzierbare Eichverfahren und stabilere Standards. Der heute angestrebte größte zulässige Fehler sollte im Salzgehalt, dessen Maß keine Einheit besitzt, unter  $10^{-3}$  liegen, was einem maximalen relativen Fehler von  $3 \cdot 10^{-5}$  entspricht. Dazu muss der Temperatur- bzw. der Schleppfehler kleiner als 1 mK sein.

Die Regelung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zielt auf eine ausgeglichene Bilanz der positiven und negativen Wärmeströme in das Wasserbad, damit dessen zeitliche Temperaturänderung kleiner bleibt als ein vorgegebener Grenzwert "maximal erlaubte Drift"  $\alpha_{\max}$ . Wird dieser erreicht oder überschritten, herrscht Messverbot. Die Regelung eines resultierenden Wärmeflusses ist einfacher als die Regelung auf eine fest vorgegebene, in engen Grenzen einzuhaltende



Temperatur und erreicht ihr Ziel wesentlich schneller als diese. Der Regler muss jetzt nur noch eine Temperaturdrift erkennen und die Summe der Wärmeströme bis auf einen zulässigen Restfehler auf Null bringen. Eine Änderung der Umgebungsbedingungen erfordert jetzt nicht mehr unbedingt ein sofortiges Eingreifen der Regelung, was auch von Bedeutung für die Messhäufigkeit und die Auswertung ist.

5 Zum Nachweis der Richtigkeit der Äquivalenzannahme von Wasserbad- und Proben temperatur und zur Angabe von Grenzwerten und Zahlenbeispielen für die oben genannten Größen wird auf das Ende des allgemeinen Beschreibungsteils verwiesen.

Eng verbunden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und den umgesetzten Prinzipien ist auch eine Vorrichtung zur Verfahrensdurchführung. Um diese Zusammenhänge, auch in den verschiedenen Ausführungsvarianten, und die Unterschiede zum Stand der Technik klar herausstellen zu können und um Wiederholungen zu vermeiden, soll deshalb zunächst auf ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Gerät zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingegangen werden.

Der Stand der Technik, von dem die Erfindung bei der Realisierung einer entsprechenden Messvorrichtung ausgeht, wird von dem bereits weiter oben erwähnten, allgemein anerkannten Standardgerät, dem "Autosal (AS) 8400" der Firma "Guildline" gebildet. Hierbei handelt es sich um ein Gerät, bei dem eine temperierte Flüssigkeitsprobe aus einer Probenflasche in eine Messzelle überführbar ist, die in einem Wasserbad angeordnet ist, das mit einem Kühl-, einem Rühr- und einem Heizelement sowie einem Wärmetauscher ausgerüstet ist und an seiner Wandung eine Außenisolierung aufweist, und das über eine Regeleinrichtung zur Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad verfügt. Weitere Detailerklärungen des bekannten Geräts erfolgen im Zusammenhang mit entsprechenden Ausgestaltungen bei der Erfindung.

Um die erfindungsgemäße Vorrichtung von dem bekannten Gerät zu unterscheiden, wird für diese die Bezeichnung "Leitfähigkeits-Referenz-Messplatz" (LRM) gewählt. Zur Zeit der Konzeption des AS 8400 waren Thermometer mit Langzeit-Messfehlern kleiner als 0,3 mK außerordentlich teuer. Deswegen wurde das bekannte Messverfahren auf die Konstanzhaltung einer Temperatur und nicht auf ihre Messung abgestellt. Heutigen Ansprüchen kann aber einer Temperaturkonstanz des Bades nicht mehr genügen, die Technik ist weitgehend angereizt, während die vorliegende Erfindung durchaus noch höhere Spezifikationen erfüllen kann.

Als entscheidende Verbesserung im erfindungsgemäßen Verfahren ist anzusehen, dass die Temperatur nicht mehr konstant gehalten wird, sondern ihre erlaubte Veränderung unter Berücksichtigung des maximal zulässigen Schleppfehlers gemessen wird. Fehler des eingesetzten Thermometers durch unzulängliche Kalibrierung oder Langzeitdrift werden durch das Standardisieren abgefangen, sodass unmittelbar die Wasserbadtemperatur gemessen wird. Entsprechend einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann dann als Lösung für die oben ausgeführte Problematik ein Präzisionsthermometer zur direkten Messung der aktuellen Wasserbadtemperatur vorgesehen sein, das eine Langzeitstabilität von unter 1 mK pro Jahr und eine Zeitkonstante von unter 0,5 s aufweist. Das Präzisionsthermometer kann beispielsweise Platinwiderstände enthalten oder bevorzugt nach einer nächsten Erfindungsfortführung mit temperaturabhängigen Halbleiterwiderständen ausgerüstet sein. Derartige Thermometer sind außerordentlich robust und stoßunempfindlich und trotzdem hochgenau. Bei den Halbleiterwiderständen handelt es sich um sogenannte "Heißleiter" (NTC-Thermistoren), deren Widerstandswerte mit steigender Temperatur abnehmen. Einen Temperaturwahlknopf, wie ihn das bekannte AS 8400 zur Festeinstellung von einer von mehreren verschiedenen vorgegebenen Temperaturen aufweist, ist bei dem erfindungsgemäßen LRM nicht erforderlich.

Die Regelung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in einem Regelkreis realisiert, in dem der Regelparameter die ausgeglichene Bilanz der Wärmeströme in das Wasserbad und der Stellparameter ein entsprechender Wärmestrom ist. Nach einer Fortgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorteilhaft, wenn der erlaubte Maximalwert der zeitlichen Drift der Wasserbadtemperatur durch einen verzögerungsarmen und schnellen regelbaren Ausgleich der dem Wasserbad zu- und abfließenden Wärmeströme in einem solchen Maße eingehalten wird, dass der resultierende Betrag des Restwärmeflusses einen entsprechend vorgegebenen Maximalwert nicht übersteigt. Eine Kontrolle des Restwärmeflusses  $P_{ges}$ , der sich aus den Wärmestrom-Komponenten für Kühlen  $P_K$ , Heizen  $P_H$ , Umgebung  $P_U$ , Rühren  $P_R$ , Probe  $P_P$ , Messen  $P_M$  und Beleuchtung  $P_B$  zusammensetzt, ist einfach durchführbar und Abweichungen sind schnell und einfach ausregelbar. Einzelheiten zu den einzelnen Komponenten sind am Ende des allgemeinen Beschreibungsteils ausgeführt.

Sinnvoll ist es gemäß einer nächsten Ausgestaltung bei dieser Art der Restwärme-Regelung, die Badtemperatur  $\vartheta_B$  mittels des resultierenden Restwärmeflusses  $P_{ges}$  ungefähr mit einer Abweichung von  $\pm 1$  K auf der mittleren Umgebungstemperatur  $\vartheta_L$  zu halten. Dadurch erhält man geringe Wärmeflüsse durch die Isolierung des Wasserbades. Ziel ist es, die Umgebungstemperatur  $\vartheta_L$ , wie sie sich ohne aufwendige Maßnahmen wie beispielsweise Raumthermostatierungen von alleine einstellt, als Führungsgröße für den Verfahrensablauf einzusetzen. Alle Regel- und Angleichvorgänge basieren so auf einer sicheren, aber einfachen Grundlage.

55 Geht man davon aus, dass der durch die beständige Kühlung dem Wasserbad entzogene Wärmestrom  $P_K$  konstant ist und die anderen Wärmeströme nur schwer beeinflussbar oder vernachlässigbar gering sind, kann die Wärmestrombilanzierung bei der Erfindung am einfachsten durch eine Veränderung des Wärmestroms  $P_H$  durch kontrolliertes Heizen ausgeglichen werden. Mittels einer mittleren Heizleistung  $P_{Hm}$  wird die Summe der Wärmeströme  $P_{ges}$  im Mittel zu Null geregelt, damit die zulässige Temperaturdrift  $\alpha_{max}$  nicht überschritten wird.

60 Gemäß einer Fortführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es besonders vorteilhaft, wenn der Energieeintrag in das Wasserbad durch das Rühren auch zu seiner schnellen und verzögerungsarmen, regelbaren Erwärmung ausgenutzt wird. Dabei kann bei einer entsprechenden Geräteausgestaltung vorteilhaft vorgesehen sein, dass der zum Rühren und Heizen des Wasserbades vorgesehene Rührer als drehzahlsteuerbarer Rührpropeller mit einem schiffsschraubenähnlichen Rührblatt mit hohem Wirkungsgrad ausgebildet ist, der von einem stufenlos regelbaren und außerhalb des Wasserbades angeordneten Elektromotor antreibbar ist.

Das Heizen des Wasserbades wird vom Rührer durch Umwandlung von mechanischer in thermische Energie übernommen, sodass die Kühlleistung  $P_K$  von der Rührleistung  $P_R$  ausgeglichen werden muss und die Heizleistung  $P_H$  als eigenständige Größe entfällt. Sinnvoll ist es, eine Kühlleistung zu wählen, die gleich der Summe aus der mindestens not-

wendigen Rührleistung zu Sicherung einer minimalen Durchmischung im Wasserbad und der Amplitude der beiden schwankenden Wärmeströme ist. Die Heizung des Wasserbades erfolgt durch die Nutzung der Reibungswärme des Rührers, die dem Wasserbad proportional zugestellt wird. Dadurch, dass die Wärme außen am Rührer und im bewegten Wasser durch innere Reibung entsteht und dadurch, dass das erwärmte Wasser vom Rührer unmittelbar verteilt wird, erzielt man jetzt eine größte Verteilung bei praktisch keiner Zeitverzögerung, da es keine Wärmekapazität und keinen Widerstand eines zusätzlichen Heizelementes mehr gibt. Ein guter hydrodynamischer Wirkungsgrad des Rührflügels ist für diesen Zweck vorteilhaft.

Die daher zweckmäßig verwendete Schiffsschraube sorgt dafür, dass die am Rührer in Wärme umgesetzte Energie mit großer Geschwindigkeit homogen im Bad verteilt wird, ebenso wie die kinetische Energie des Wassers. Die Anordnung des Elektromotors außerhalb des Wasserbades verhindert einen zusätzlichen Wärmeeintrag durch die Motorerwärmung. Derartige Elektromotoren, beispielsweise auch elektronisch kommutierte Motoren vom Gleichstromtyp, sind einfach und robust. Ihre Drehzahlregelung erfolgt ohne Zeitverzögerung und schnell. Bei dem bekannten Gerät AS 8400 wird die konstante Wasserbadtemperatur mittels zweier Heizlampen mit dickwandigen Glaskolben als Heizquelle, die von zwei NTC-Fühlern und einem Zweipunktregler angesteuert werden, mit einer sehr großen Zeitverzögerung eingestellt. Die Heizlampen sind deshalb als ungünstiges Bauelement für eine Temperaturregelung anzusehen.

Bei dem bekannten AS 8400 wird die ständig laufende Kühlung des Wasserbades von einem Peltierelement mit einem Luftwärmetauscher auf der warmen Seite übernommen. Eine derartige Kühlung hat aber einen relativ geringen Widerstand und ist gegen äußere Temperaturschwankungen sehr empfindlich. In einer nächsten Fortführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist deshalb vorgesehen, dass der Widerstand der Außenisolierung hoch ist. Dazu kann die erfindungsgemäße Vorrichtung vorteilhaft in der Wandung des Wasserbades mindestens ein Peltierelement aufweisen, das auf seiner Kühlseite im Wasserbad eine thermische Isolation aufweist. Durch den hohen Widerstand wird der Wärmestrom  $P_1$  durch die Außenhaut des Wasserbades begrenzt. Eine Analyse der Badisolierung zeigt jedoch, dass es wenig hilft, nur einfach die Wandstärke der Isolierung zu erhöhen, weil zum Widerstand der isolierten Wandung der der Wasserbadkühlung parallel liegt. Dieser setzt sich zusammen aus dem Widerstand des Peltierelements, das in der üblichen Größe einen Widerstand von 1 K/W hat, und aus dem Widerstand der dazu in Reihe geschalteten Wärmetauscher. Auf der Umgebungsseite weist der Wärmetauscher in der Regel einen sehr geringen Widerstand auf. Dadurch bewirken Temperaturänderungen der Umgebung starke Änderungen des Wärmeflusses in das Bad, die zu unzulässigen Temperaturschwankungen führen könne.

Durch diesen Weg mit geringem Widerstand bleibt der Effekt also weitgehend unabhängig von der übrigen Isolierung des Bades.

Im Allgemeinen werden die Wärmetauscher auf der Badseite mit möglichst geringem Widerstand an das Peltierelement angeschlossen, um eine möglichst große Effektivität des Kühlelements zu erreichen. Nach einer vorteilhaften Weiterführung der Erfindung ist zur weiteren Verbesserung des Widerstandes des Wasserbades gegenüber seiner Umgebung deshalb vorgesehen, dass der Widerstand der Wasserbadkühlung auf der Badseite hoch ist. Es wird also bewusst eine Isolation eingeführt, was mit folgender Überlegung begründet werden kann: Einen bestimmten Wärmefluss über einen kleinen Widerstand erreicht man mit einer entsprechend kleinen Temperaturdifferenz. Will man den gleichen Wärmefluss über einen größeren Widerstand erreichen, der das Bad besser von der Umgebung isoliert, muss man die Temperaturdifferenz erhöhen, also die kalte Seite auf niedrigerer Temperatur betreiben. Ändert sich jetzt die Raumtemperatur um einen bestimmten Wert, ändert sich die Temperatur auf der kalten Seite um etwa den gleichen Wert. Die Änderung des relativen Temperaturunterschiedes ist im Fall des hohen Widerstandes aber geringer als im Fall des niedrigen. Der Wärmefluss ändert sich entsprechend weniger, das Bad wird bei gleicher Temperaturänderung der Umgebung weniger gestört als im bekannten Betrieb, was Ziel der Ausgestaltungen ist. Eine zusätzlich verbesserte Außenisolierung kann diesen Effekt noch unterstützen. Allerdings wird das nutzbare Wärmepumpvermögen des Kühlelements (Produkt aus dem gepumpten Wärmestrom und der über dem Kühlelement liegenden Temperaturdifferenz) hierbei dadurch verringert, dass der innere Wärmerückfluss größer ist. Das kann aber beispielsweise durch Parallelbetrieb von zwei Kühlelementen kompensiert werden. Ein Zahlenbeispiel zur Verdeutlichung dieser Überlegungen ist der besseren Übersicht halber erst am Ende des allgemeinen Beschreibungsteil ausgeführt, in dem relevante Größen, Zusammenhänge und Gleichungen sowie Zahlenbeispiele näher erläutert werden.

Bei dem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren werden während des Einlaufvorgangs die Proben und das Standardseewasser im gleichen Raum gelagert, um sie auf Raumtemperatur zu bringen. Im eigentlichen Verfahrensprozess werden die Proben in einem Wärmetauscher im Wasserbad an die Badtemperatur angeglichen. Das geschieht bei üblichen Temperaturdifferenzen zwischen Bad und Probe hinreichend genau. Aber die Wärmemenge, die bei abweichenden Temperaturen mit der Probe in das Bad eingeschleppt wird, ist nicht zu vernachlässigen. Gerade im rauen Feldbetrieb sind aber größere Temperaturunterschiede nicht zu vermeiden. Deshalb ist es nach einer nächsten Fortführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorteilhaft, wenn die Temperatur der Flüssigkeitsprobe in einem getrennt geregelten Vorbad der Wasserbadtemperatur angeglichen wird. Durch das Vorbad können auch Messungen mit frischen Proben ohne lange Verzögerungen für Ausgleichsmaßnahmen schnell und hochpräzise durchgeführt werden. Der große Wärmetauscher im Wasserbad wird gleichsam geteilt und ein Teil in einem kleinen Vorbad angeordnet, dessen Temperatur auf die Badtemperatur beispielsweise mit einer maximalen Abweichung von  $\pm 0,3$  K regelbar ist. Es können dann Proben verarbeitet werden, deren Temperatur bis in den Bereich von 4 K von der Badtemperatur abweichen können. Beim Austritt aus diesem Vorbad hat die Probe fast ihre gesamte überschüssige Energie abgegeben und wird im zweiten Teil des Wärmetauschers im Wasserbad ohne nennenswerten Energiefluss präzise auf die Badtemperatur angeglichen. Die Anforderungen an den Regler sind leicht zu erfüllen. Das Vorbad weist ein Kühlelement mit einem niedrigen Widerstand auf, da es nicht besonders gut von der Umgebung isoliert sein muss. Bei der geringen geforderten Genauigkeit und der geringen erforderlichen Leistung kann das Kühlelement durch Stromumkehr auch zum Heizen verwendet werden.

Zur weiteren Verbesserung des bekannten Verfahrens dient weiterhin eine Erfindungsausgestaltung, nach der der Messablauf automatisch und computergestützt abläuft und der Salzgehalt der Flüssigkeitsprobe aus den gemessenen Werten für Temperatur und Leitfähigkeit nach der UNESCO-Formel berechnet wird. Der zeitliche Messablauf wird da-

durch wesentlich stärker vom Gerät selbst bestimmt und damit regelmäßiger, was der Qualität der Messungen zugute kommt. Bedienfehler der Geräte und im Messablauf können weitgehend vermieden werden. Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse wird verbessert. Eine ökonomischere Ausnutzung der erforderlichen Geräte im Dauerbetrieb ist möglich, da von der Überwachung und Bedienung weniger konzentrierte Aufmerksamkeit gefordert wird.

5 Eine wichtige Größe im Zusammenhang mit der Wärmestrombilanz des Wasserbades ist der Wärmeeintrag durch die Probe selbst. Beim bekannten AS 8400 erfolgt keine Vortemperierung und das Volumen der Messzelle beträgt ungefähr 15 ml. Bei einem kontinuierlichen Messablauf mit ständig neuen Messzellenfüllungen treten entsprechende Störungen der Wasserbadtemperatur und dadurch längere Ausregelzeiten auf. Deshalb ist es besser, wenn, wie in einer anderen Fortführung der erfindungsgemäßen Vorrichtung beschrieben, die Messzelle ein Volumen im Bereich von 2 ml und Streifen-  
10 fenelektroden aufweist. Ein derartig geringes Volumen lässt wegen des geringen Volumenverhältnisses zum Wasserbad eine größere Temperaturdifferenz zu diesem zu. Das bedeutet eine weitere Vereinfachung der Vortemperierung der Probe und eine Verbesserung der Verfahrensschnelligkeit. Anstelle der bekannten Glasabzweige in der Messzelle für die Elektroden werden hier einfache Streifenelektroden verwendet, die mit Platinpaste aufgebracht und eingebrannt wurden.

Die Umsetzung der Möglichkeit einer Vortemperierung der Probe beim erfindungsgemäßen Verfahren kann nach einer nächsten Ausgestaltung der Erfindung so realisiert sein, dass ein separates regelbares Vorbad mit einem Wärmetauscher zur Temperierung der Flüssigkeitsprobe vorgesehen ist. Ein solches Vorbad, beispielsweise mit einem Volumen von 0,5 l, ist ganz einfach aufgebaut und kann ohne weiteres in den LRM integriert werden. Die Kühlung erfolgt in der bekannten Weise insbesondere durch ein Peltierelement. Die Heizung kann durch Stromumkehr ebenfalls mit dem Kühlelement erfolgen, sodass der Wärmetauscher sowohl zum Kühlen als auch zum Heizen eingesetzt werden kann.

20 Zu Beginn und Ende der Messreihe, mindestens jedoch zweimal am Tag, wird das bekannte AS 8400 standardisiert. Dazu wird eine Standard-Seewasser-Ampulle geschüttelt, geöffnet und an den Probenansaugschlauch gebracht. Jetzt wird mittels einer Peristaltikpumpe die Messzelle gefüllt. Durch ein Fenster kann die Messzelle beobachtet werden, um störende Luftblasen zu verhindern und um die Pumpe abschalten zu können, bevor das Probenwasser die Entlüftungskapillaren erreicht und sie verstopft. Zum Entleeren der Messzelle verschließt man mit dem Finger ein Luftloch in der Frontplatte, durch das Druckluft aus der Messzelle entweicht. Dadurch wird ein höherer Luftdruck über dem Probenwasser in der Messzelle aufgebaut, der das Probenwasser aus der Zelle durch einen Siphon drückt und damit die Messzelle leert. Die Peristaltikpumpe bleibt aber noch mit Standard-Seewasser gefüllt. Dieses Füllen und Entleeren wird zum Spülen der Zelle mehrfach wiederholt.

Entsprechend einer nächsten Ausgestaltung ist dagegen bei dem LRM zur Durchführung von Standardkalibrierungen und Messungen ein Vierwegeventil mit Zugängen zu einer Ampulle mit Standardseewasser, zu einer Flasche mit Probenwasser sowie zu einer Reinigungswasser- und einer Luftleitung vorgesehen. Mit einem derartigen Vierwegeventil kann einfach zwischen den anstehenden Medien gewählt werden. Die Messzellenentlüftung erfolgt durch eine gegen Verstopfen unempfindlichere Kapillare, die Zelle kann durch die einfache Ansteuerbarkeit des Vierwegeventils automatisch befüllt werden. Zum Austreiben der Probenflüssigkeit nach der Messung ist es nach einer weiteren Ausgestaltung vorteilhaft, wenn eine Membranpumpe vorgesehen ist. Von dieser Membranpumpe, die sehr klein dimensioniert sein kann, wird nur dann Druckluft erzeugt, wenn die Zellenentlüftung über ein einfaches Zweizegeventil mit der Membranpumpe verbunden ist. Durch die Trennung der Luftströme muss Druckluft also nur solange erzeugt werden, wie sie benötigt wird. Beim Probenwechsel während des Spülens wird das ganze System einschließlich der Pumpe entleert, dadurch wird das Probenwasser gründlicher ausgetauscht und Messfehler werden verringert.

40 Die Verwendung einer Peristaltikpumpe erfordert bisher eine Sichtkontrolle des Füllungsstatus der Messzelle. Ein wichtiger Schritt zur Automatisierung der Messungen stellt aber eine automatische Befüllung mit einer Flüssigkeitsmenge dar, die die Messzelle sicher füllt. Deswegen ist es vorteilhaft, wenn nach einer weiteren Erfindungsausgestaltung zum Befüllen der Messzelle eine Dosierpumpe vorgesehen ist, die nicht direkt beobachtet werden muss. Hierbei kann es sich jedoch auch um eine Peristaltikpumpe handeln, da die Entlüftung beim LRM nicht mehr so empfindlich ist wie beim bekannten AS 8400, sodass auch ein leichtes Überfüllen der Messzelle nicht schadet. Der Einsatz eines optischen Füllstandsfühlers ist ebenfalls möglich.

Als weitere Verbesserungen können bei dem erfindungsgemäßen LRM verschiedene Maßnahmen realisiert sein, insbesondere, dass ein PC zur Wasserbadregelung, Messablaufsteuerung und Ergebnisspeicherung vorgesehen ist, dass die Leitfähigkeitsmessung der Flüssigkeitsprobe an einer vollautomatisch selbstabgleichenden Präzisionsbrücke erfolgt und dass eine Anzeige für die Erfüllung der Messbedingungen vorgesehen ist. Bei dem bekannten AS 8400 erfolgen die Einstell-, Abgleich und Standardisierungsvorgänge manuell über entsprechende Vorrichtungen, Knöpfe und Potentiometer. Das LRM besitzt keine Potentiometer. Es wird lediglich einmal der sogenannte "K<sub>15</sub>-Wert" der Standard-Seewasser-Ampulle eingegeben und drei genügend übereinstimmende Messungen der Leitfähigkeit des Standard-Seewassers vorgenommen. Dabei bezeichnet der K<sub>15</sub>-Wert das Leitfähigkeitsverhältnis bei 15°C und Normaldruck, bezogen auf eine bestimmte Kaliumchloridlösung als primäres Normal, deren Konzentration so festgelegt wurde, dass sie die gleiche Leitfähigkeit wie Standardseewasser bei 15°C hat. Der Brückenabgleich erfolgt an allen Stellen automatisch. Der Salzgehalt wird aus der im Wasserbad gemessenen Temperatur, deren Äquivalenz mit der Proben-temperatur vorausgesetzt wird, und der Leitfähigkeit nach der UNESCO-Formel berechnet. Beim Standardisieren wird der Formfaktor der Messzelle zusammen mit einem möglichen Kalibrierfehler des Präzisionsthermometers bestimmt. Der zeitliche Messablauf wird gegenüber dem bekannten Gerät wesentlich stärker vom Gerät selbst bestimmt und damit regelmäßiger, was der Qualität der Messungen zugute kommt. Die Standard-Seewasser-Ampulle verbleibt am Gerät, der Probenschlauch wird nicht gewechselt und kann das Standard-Seewasser nicht verschmutzen. Ein zum Messen ungeeigneter Betriebszustand, beispielsweise eine zu große Temperaturdrift im Wasserbad, wird bei dem erfindungsgemäßen LRM auf einer entsprechenden Anzeige angezeigt. Insgesamt gesehen kann das LRM fast vollständig aus marktgängigen Komponenten zusammen-  
60 gestellt werden, was als besonders kostengünstig und wartungsfreundlich anzusehen ist.

## I) Nachweis der Äquivalenzannahme zwischen Proben- und Wasserbadtemperatur

Die Wasserbadtemperatur ändert sich mit

5

$$(1) \quad \frac{dT_B}{dt} = \frac{1}{C_B} P_B$$

mit  $C_B$  → Wärmekapazität  
 $P_B$  → resultierender Wärmefluss  
 $T_B$  → Wasserbad-Temperatur

10

Das Zeitverhalten der Wasserbadtemperatur bei konstanter, aber nicht ganz ausgeglichener Bilanz des Wärmeflusses ist

15

$$(2) \quad T_B = \alpha t + T_0$$

20

mit  $\alpha = \frac{dT_B}{dt}$  → zeitliche Änderung der Badtemperatur: Drift  
 $T_0$  → Badtemperatur zur Zeit  $t_0$

25

Voraussetzung für die Äquivalenzrechnung ist, dass das Zeitverhalten der Messzelle und des Thermometers als Differentialgleichung erster Ordnung dargestellt werden kann

$$(3) \quad T_M = \tau_M \frac{dT_M}{dt} = \alpha t + T_0$$

30

mit  $\tau_M = R_T \cdot C_T$  → Zeitkonstante des Thermometers  
 $T_M$  → gemessene Temperatur  
mit  $R_T$  → thermischer Widerstand Wasserbad – Thermometer  
 $C_T$  → Wärmekapazität des Thermometers

35

Die Lösung der Differentialgleichung unter Hinzufügung eines Terms für den Kalibrierfehler lautet

40

$$(4) \quad T_M = T_0 + \alpha t - \alpha \tau_M \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_M}} \right) + \Delta T_M$$

mit  $\Delta T_M$  → Kalibrierfehler

45

Für Zeiten  $t \gg \tau_M$  ist  $T_M = T_B - \alpha \tau_M$   
Die größte Abweichung zwischen Thermometeranzeige und Temperatur der Messzelle ist

50

$$(5) \quad T_M - T_{MC} = \alpha (\tau_M - T_{MC}) + \Delta T_M$$

mit

 $T_{MC}$  → Temperatur der Messzelle $\tau_{MC}$  → Zeitkonstante der Messzelle

55

Der zeitliche Verlauf der Differenz der Temperaturen zwischen Thermometer und Messzelle ist

$$(6) \quad T_M - T_{MC} = \alpha \left[ \tau_M \left( 1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_M}} \right) - \tau_{MC} \left( 1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_{MC}}} \right) \right] + \Delta T_M$$

60

mit  $t_1$  → Messzeitpunkt 1

65

Der Klammerausdruck ist immer zwischen 0 und 1.

Der Anstieg der Wasserbadtemperatur sei angenommen mit gerade

$$\alpha_{\max} = \frac{\alpha}{1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_M}}}$$

mit einem Nenner immer  $\leq 1$  folgt  $\alpha_{\max} \geq \alpha$   
und eingesetzt in (6)

$$(7) \quad T_M - T_{MC} = \alpha_{\max} \left[ \tau_M - \tau_{MC} \frac{1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_{MC}}}}{1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_M}}} \right] + \Delta T_M$$

Da die Zeitkonstante der Messzelle etwa um den Faktor 100 größer ist als die des Thermometers, ist mit  $\tau_{MC} > \tau_M$  der Nenner des Bruchs immer kleiner als der Zähler, sodass die Temperaturdifferenz immer unter der höchstzulässigen Grenze aus (5) bleibt. Die Äquivalenzvoraussetzung der Temperaturen zwischen Probe und Wasserbad ist damit nachgewiesen.

Die Wasserbadtemperatur ist in dem Beispiel schneller gestiegen als mit  $\alpha_{\max}$  vereinbart, aber die Anzeige des schnelleren Thermometers übersteigt diesen Grenzwert zunächst nicht, die Messung mit der langsameren Messzelle wird also nicht gestört. Erst wenn dieser Zustand länger andauert, wird das Thermometer und schließlich auch die Messzelle einen unzulässigen Temperaturanstieg verzeichnen. Bei Umkehrung der Driftverhältnisse muss natürlich nach Wiederherstellung der zulässigen Bedingungen bei der Anzeige des Thermometers noch eine definierbare Zeit bis zur Wiederherstellung der Messbedingungen an der Messzelle gewartet werden. Die Feststellung der Einhaltung der Messbedingungen obliegt bei der automatischen Messung dem steuernden Rechner.

## II) Schleppfehler, Temperaturdrift

Ein Anstieg der Wasserbadtemperatur  $\vartheta_B$  unter Einfluss einer zeitlich konstanten eingeprägten Größe verläuft zeitlinear (analog zu kapazitiven Schaltkreisen mit den eingeprägten Größen Strom und Spannung). Die Zeitkonstante des Messaufnehmers (0,1 s) ist in der Regel sehr klein und kann gegenüber einer Zeitkonstanten  $\tau$  der Messzelle, die beim AS 8400 im Bereich von 28 s liegt, vernachlässigt werden, selbst wenn z. B. nur alle 2 s ein Messwert aufgenommen wird. Die Zeitkonstante  $\tau$  bezeichnet das Produkt aus Wärmewiderstand des Glaskörpers der Messzelle und der Wärmekapazität der eingefüllten Probe. Sie ist als Zeitverzögerung das Maß für die größte erlaubte Zeitdistanz zwischen dem Befüllen der Messzelle und der ersten Temperaturmessung eine Eigenschaft der gefüllten Messzelle und wird beim Bau des Geräts einmal experimentell bestimmt.

Der Schleppfehler errechnet sich aus:

$$\vartheta_B = (d\vartheta_B/dt) \cdot \tau$$

Daraus kann die Temperaturdrift abgeleitet werden zu:

$$\alpha = d\vartheta_B/dt = \Delta\vartheta_B/\tau$$

Gibt man nach den oben genannten Voraussetzungen einen maximal zulässigen Schleppfehler  $\Delta\vartheta_{\max} = 0,3$  mK bei einer Zeitkonstanten  $\tau = 28$  s der Messzelle vor, ergibt sich aus der zweiten Gleichung damit eine maximal erlaubte Drift  $\alpha_{\max} = \Delta\vartheta_{\max}/\tau = 10$   $\mu$ K/s. Hierbei handelt es sich um eine Betragsangabe, die sowohl für positive als auch für negative Temperaturveränderungen gilt. Eine maximal erlaubte Temperaturdrift  $\alpha_{\max}$  von 10  $\mu$ K/s der Wasserbadtemperatur  $\alpha_B$  ist also bei diesen als Beispiel angenommenen Vorgaben tolerabel und führt nicht zu einem Regelausgleich. Wenn die Temperaturdrift  $\alpha$  nur kurze Zeit anhält, würde der Schleppfehler  $\Delta\vartheta$  natürlich kleiner als 0,3 mK bleiben. Bei beispielsweise einem maximal zulässigen Schleppfehler  $\Delta\vartheta_{\max}$  von 0,1 mK und einer Zeitkonstante  $\tau$  von 15 s ergibt sich für die maximal erlaubte Temperaturdrift  $\alpha_{\max}$  ein Wert von ungefähr 7  $\mu$ K/s.

Nach einer Zeit  $t_V$  nach dem Befüllen der Messzelle mit der zum Temperaturangleich vortemperierten Flüssigkeitsprobe wird deren Leitfähigkeit gemessen. Ist in dieser Zeit die Badtemperatur  $\vartheta_B$  mit der maximal erlaubten Drift  $\alpha_{\max}$  gestiegen, so herrscht zwischen Bad- und Proben temperatur zur Zeit der Messung ein Schleppfehler von

$$\Delta\vartheta_V = \alpha_{\max} \cdot t_V$$

Damit ergibt sich in Fortführung des zuerst genannten Zahlenbeispiels als maximales Zeitintervall  $t_{V\max} = \Delta\vartheta_{\max}/\alpha_{\max}$  zwischen Befüllen und Messen eine Zeit von 30 s, die jedoch leicht eingehalten werden kann. Der durch diese Zeitverzögerung hervorgerufene Fehler addiert sich nicht zum aktuellen Schleppfehler, er sollte aber kleiner als der maximal zulässige Schleppfehler veranschlagt werden.

## III) Wärmeströme

Bei den dem Wasserbad zu- und abfließenden Wärmeströmen handelt es sich im einzelnen um

- den Wärmestrom  $P_K$ , der durch die Kühlung aus dem Wasserbad gepumpt wird,
- den Wärmestrom  $P_H$ , der durch die Heizung in das Wasserbad eingebracht wird,
- den Wärmestrom  $P_I$ , der durch die über dem Wärmewiderstand der Wasserbadisolierung anliegende Temperaturdifferenz zwischen der Umgebung und dem Wasserbad erzeugt wird, mit  $P_I = (T_B - \vartheta_L)/R_{WI}$ ,
- den Wärmestrom  $P_R$ , der durch das Umrühren in das Wasserbad eingebracht wird,
- den Wärmestrom  $P_p$ , der von der Probe, die kontinuierlich neu in die Messzelle einfüllbar ist, in das Wasserbad eingebracht wird, wenn ihre Temperatur von der Wasserbadtemperatur abweicht, mit  $P_p = C_w V/t (\vartheta_p - \vartheta_B)$  ( $V/t$  = mittlerer Volumenstrom bei der Einfüllung),
- den Wärmestrom  $P_M$ , der durch die elektrische Leistung der Messfühler in das Wasserbad eingebracht wird, und
- den Wärmestrom  $P_B$ , der durch eine Beleuchtung in das Wasserbad eingebracht wird. Dieser kann in der Regel vernachlässigt werden.

Eine möglichst gute Abdeckung des Bades nach oben hin sorgt dafür, dass kein zusätzlich zu berücksichtigender Wärmestrom durch Verdunstung oder Kondensation der Raumluftfeuchte auftritt. Die Kühlleistung  $P_K$  wird als konstant bei konstantem Strom durch das Kühlelement angenommen, obwohl sein Wärmepumpvermögen auch etwas von der Temperaturdifferenz zwischen warmer und kalter Seite abhängt. Der Wärmestrom durch die Isolierung des Badgefäßes  $P_I$  ist der Temperaturdifferenz zwischen dem Inneren und der Umgebung proportional und zählt damit zu den variablen Größen, ebenso wie die Wärme, die von Proben mit abweichender Temperatur in das Bad getragen werden. Diese wird zu einem pulsierenden Wärmestrom durch regelmäßiges erneutes Füllen der Messzelle mit dem mittleren Volumenstrom  $V/t$ . Die elektrische Leistung, die durch die Messfühler in das Bad gebracht wird, ist für seine Temperatur zu vernachlässigen.

In Analogie zum Ohmschen Gesetz beschreibt ein Wärmewiderstandsgesetz die Temperaturdifferenz  $\Delta\vartheta$  über einen Wärmewiderstandes  $R_T$ , durch den ein Wärmestrom  $P_W$  fließt, zu:

$$\Delta\vartheta = R_T \cdot P_W$$

Fließt ein Wärmestrom  $P_W$  in einen Körper mit der Wärmekapazität  $C_w$ , so ändert sich dessen Temperatur  $\vartheta$  gemäß:

$$d\vartheta/dt = P_W/C_w$$

Hiermit verändert die Summe der genannten Wärmeströme die Wasserbadtemperatur zu:

$$d\vartheta_B/dt = 1/C_w (P_K + P_H + P_I + P_R + P_p + P_M)$$

#### IV) Wärmewiderstand

Der Wärmewiderstand für ein Peltierelement der Größe 40 mm × 40 mm kommt über 1 K/W nicht hinaus. Die Wandisolation habe jetzt eine Widerstand von 1,5 K/W, der Gesamtwiderstand liegt also bei 0,6 K/W und kann durch eine noch so gute Wandisolation nur auf 1 K/W gesteigert werden. Dagegen erhöht die Isolierung des Peltierelements auf der Badseite durch eine 3 mm starke PVC-Platte der Größe 40 mm × 80 mm seinen Wärmewiderstand auf 7 K/W. Die Raumseite wird aber weiterhin durch einen großen Kühlkörper und intensiven Lüfter so gut wie möglich auf Raumtemperatur gehalten. Jetzt beträgt der Gesamtwärmewiderstand 1,2 K/W. Diese zusätzliche Isolierung des Peltierelements beschränkt allerdings den aus dem Bad pumpbaren Wärmestrom auf etwa 5 W, weil die Temperaturdifferenz über der Isolationsplatte 6 K/W · 5 W = 30 K beträgt. Wenn im Bad eine Temperatur von 20°C herrscht, befindet sich die kalte Seite des Peltierelements auf -10°C, während sich seine warme Seite, bedingt durch den Wärmewiderstand des Kühlkörpers, auf etwa 25°C befindet. Um bei einer Temperaturdifferenz von 35 K noch einen Wärmestrom von 5 W pumpen zu können, ist daher gegebenenfalls ein Parallelbetrieb von zwei oder mehreren Peltierelementen erforderlich.

Ausbildungsformen der Erfindung zum weiterführenden Verständnis des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten und einer Vorrichtung zur Verfahrensdurchführung werden nachfolgend anhand der schematischen Figuren näher erläutert.

Dabei zeigt:

**Fig. 1** ein Flussdiagramm für das erfindungsgemäße Verfahren,

**Fig. 2** ein Energieschema für eine Störgrößenausregelung mit dem jetzt verwendeten Regelparameter "Temperaturdrift" und zum Vergleich mit dem bekannten Regelparameter "Temperatur" und

**Fig. 3** ein Blockschema für eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In **Fig. 1** sind die für das erfindungsgemäße Verfahren typischen Schritte in einem Wirkfluss dargestellt. Zunächst wird mit Standard-Seewasser SSW mit dem  $K_{15}$ -Wert eine Standard-Kalibrierung durchgeführt. Der Kalibrierdurchlauf entspricht in seinem Ablauf dem unten beschriebenen eigentlichen Messdurchlauf. Haben drei Messungen des Salzgehaltes  $S$  hintereinander den gleichen Wert  $S_{S1} = S_{S2} = S_{S3}$ , dann ist der Kalibriervorgang erfolgreich abgeschlossen. Der Brückenabgleich erfolgt selbsttätig. Eine Statusmeldung und das Ergebnis werden an einen PC weitergegeben. Gleichzeitig wird beim Kalibrieren der Formfaktor  $FF$  der Messzelle  $MC$  und ein gegebenenfalls vorhandener Kalibrierfehler  $KF$  eines verwendeten Thermometers implizit berücksichtigt. Solange die Messfehler klein sind, ist ihre Zusammenfassung in einem Formfaktor zulässig.

Im anschließenden Messdurchlauf wird eine PROBE zunächst durch ein heiz- und kühlbares Vorbad  $PB$  zur Anpassung der Probestemperatur  $\vartheta_p$  an die Badtemperatur  $\vartheta_B$  und danach in eine Messzelle  $MC$  geleitet, die in einem größeren Wasserbad  $WB$  angeordnet ist. In der Messzelle  $MC$  wird die elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  gemessen und der Wert dem PC zugeleitet. Danach wird die Messzelle  $MC$  über Druckluft geleert, mit destilliertem Wasser gereinigt und mit einer neuen PROBE befüllt. Die Verteilung der einzelnen Stoffflüsse erfolgt über ein vom PC steuerbares Vierwegeventil  $FV$ . Der

Messdurchlauf kann ständig wiederholt werden. In bestimmten Zeitabständen wird automatisch ein erneuter Kalibrierungsvorgang eingeschoben.

Während der Messung der elektrischen Leitfähigkeit  $\kappa$  wird ständig die Badtemperatur  $\vartheta_B$  gemessen und daraus vom PC unter Berücksichtigung der Zeit  $t$  zwischen zwei Messungen eine Temperaturdrift  $\alpha$  berechnet. Dabei wird zulässig vorausgesetzt, dass die Badtemperatur  $\vartheta_B$  mit der Proben-temperatur  $\vartheta_P$  in der Messzelle MC bis auf einen beliebig klein vorgebbaren Schleppfehler  $\Delta\vartheta$  übereinstimmt. Der Betrag der Temperaturdrift  $\alpha$  muss unterhalb eines vorgegebenen erlaubten Maximalwerts  $\alpha_{\max}$  liegen, um keinen Regelausgleich hervorzurufen. Kurz vor Erreichen des erlaubten Maximalwerts  $\alpha_{\max}$  der Temperaturdrift wird automatisch über einen Rührpropeller Q ein mittlerer Wärmestrom  $P_{Hm}$  (einschließlich der kinetischen Rührerleistung  $P_R$ ) zur Ausregelung des gesamten, das Wasserbad beeinflussenden Wärmestroms  $P_{ges}$  einschließlich des Wärmestroms aus der Umgebung  $P_U$  und einer Kühlleistung  $P_K$  bis auf einen Restwärmestrom  $P_{rest}$  verändert. Der Restwärmestrom  $P_{rest}$  darf einen vorgegebenen, maximalen Restwärmestrom  $P_{restmax}$  nicht überschreiten. Ansonsten greift die Regelung ein.

Der Regelparameter ist also die Temperaturdrift  $\alpha$ , die in Bezug zu der vorgegebenen maximal erlaubten Temperaturdrift  $\alpha_{\max}$  gesetzt wird. Die maximal erlaubte Temperaturdrift  $\alpha_{\max}$  berechnet sich als Quotient aus dem vorgegebenen maximal zulässigen Schleppfehler  $\Delta\vartheta_{\max}$  zwischen Bad- und Proben-temperatur  $\vartheta_B$ ,  $\vartheta_P$  und der beim Bau der Messzelle MC ermittelten Zeitkonstanten  $\tau$  ( $\alpha_{\max} = \Delta\vartheta_{\max}/\tau$ ). Die Stellgröße im Regelkreis ist die Heizleistung  $P_H$ , die über den Rührpropeller Q in das Wasserbad WB eingebracht wird, und die Störgröße ist die Summe aller auftretenden Wärmeströme  $P_{ges}$ .

Aus den gemessenen Werten für die Temperatur  $\vartheta_B$  des Wasserbades WB und für die Leitfähigkeit  $\kappa$  der eingefüllten PROBE wird abschließend mit einem in der Ozeanographie gebräuchlichen Rechenprogramm nach der UNESCO-Formel der Salzgehalt S der PROBE berechnet. Der berechnete Wert und Störungen im Verfahrensablauf werden optisch angezeigt.

Der Fig. 2 ist ein zum jeweiligen Regelvorgang gehöriges Energieschema zu entnehmen. Um die beim erfindungsgemäßen Verfahren mit dem LRM optimale Energiebilanz (in der Figur unten) zeigen zu können, ist zum Vergleich auch die Energiebilanz bei dem bekannten Verfahren mit dem AS 8400 dargestellt (in der Figur oben). Über einer Zeitachse  $t$  sind die Wärmeströme in das Wasserbad und die Wärmeströme aus dem Wasserbad als Flächen bis zu Grenzkurven dargestellt. Zu Zeitpunkten  $t_{x1}$  und  $t_{x2}$  treten sprunghaft größere Störungen durch Wärmeflüsse  $P_U$  aus der Umgebung ein, die eine Ausregelung erforderlich machen. Beispielsweise tritt zum Zeitpunkt  $t_{x1}$  ein Mensch als Wärmequelle an das Wasserbad, zum Zeitpunkt  $t_{x2}$  wird eine Tür geöffnet und Wärme kann aus dem Raum entweichen. Bei beiden Regelverfahren ist die Kühlleistung immer konstant. Bei AS 8400 ist auch die Rührerleistung  $P_R$  konstant und eine zusätzliche Heizleistung  $P_H$  tritt auf. Diese wird durch zweipunktgeregelter Heizlampen eingebracht. Beim LRM erfolgt die Ausregelung der Störung durch eine zur Rührerleistung  $P_R$  zusätzliche Heizleistung  $P_H$  durch die steuerbare Drehzahlregelung des Rührerquirls Q. Deutlich ist beim AS 8400 der sägezahnartige Verlauf der Wasserbadtemperatur  $\vartheta_B$  zu erkennen, der darauf ausgerichtet ist, eine konstante Wasserbadtemperatur  $\vartheta_B$  als Regelparameter einzuhalten. Dagegen zeigt die Wasserbadtemperatur  $\vartheta_B$  beim LRM einen weitgehend kontinuierlichen Verlauf. Sofern die Temperaturdrift  $\alpha$  ihren zulässigen Maximalwert nicht überschreitet ist eine weitere Anpassung der Rührerleistung  $P_R$  nicht erforderlich. Die bekannt aufwendige Konstanthaltung der Badtemperatur  $\vartheta_B$  entfällt beim LRM. Bei den eingetragenen Zeitpunkten für Kalibrierungen  $K_{11}, K_{17}$ , und Messungen  $M_{12}, \dots, M_{16}$  ist deutlich zu sehen, wie sehr die Wasserbad- bzw. Proben-temperatur  $\vartheta_B$ ,  $\vartheta_P$  beim Stand der Technik von der implizit vorausgesetzten Temperatur abweichen kann, während sie beim erfindungsgemäßen Verfahren jedesmal bis auf den maximal zulässigen Schleppfehler  $\Delta\vartheta_{\max}$  gemessen wird und direkt in die Formelberechnung des Salzgehaltes S eingeht. Die dadurch erreichte sehr viel höhere Messgenauigkeit ist offensichtlich.

In Fig. 3 ist ein Leitfähigkeits-Referenz-Messplatz LRM als bevorzugte Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Das LRM weist ein Wasserbad WB und ein separates Vorbad PB auf. Im Vorbad PB, das über ein Peltierelement PE sowohl heiz- als auch kühlbar ist, befindet sich ein Vorwärmetauscher PWT zum Temperaturgleich zwischen einer PROBE, die aus einer Probenflasche B entnommen wird (oder Standard-Seewasser SSW zur Kalibrierung aus einer Ampulle A), und dem Wasserbad WB. Im Wasserbad WB ist hinter einem Hauptwärmetauscher WT eine Messzelle MC angeordnet. Diese weist vier Streifenelektroden SE zur Messung der veränderlichen Strom- und Spannungsgrößen auf. Fast alle Stoffflüsse werden von einer Dosierpumpe DP gefördert und strömen über Schläuche T über ein Vierwegeventil FV als Verteiler. Zur Entleerung der Messzelle MC erforderliche Druckluft wird von einer Membranpumpe MP bedarfsweise erzeugt und über ein Zweiwegeventil TV in die Messzelle MC geschleust. In der Messzelle MC wird von einem PC, mit dem der gesamte Verfahrensablauf automatisch gesteuert wird, an einer nicht weiter dargestellten vollautomatisch selbstabgleichenden Präzisionsbrücke die elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  gemessen. Weiterhin sind im Wasserbad WB ein Präzisionsthermometer TM zur Messung der Wasserbadtemperatur  $\vartheta_B$  und ein drehzahlregelbarer Rührpropeller Q mit einem Schiffsschraubenpropeller SP zur Regelung der Temperaturdrift  $\alpha$  über die mittlere eingebrachte Heizleistung  $P_{Hm}$  angeordnet. Im dargestellten Ausführungsbeispiel handelt es sich um das kommerziell erhältliche Thermometer "SBE3plus" der Firma "Seabird", das aufgrund seiner Stabilität weniger als 1 mK über ein Jahr driftet und die gestellten Anforderungen problemlos bewältigt. Der Rührpropeller Q hat einen außerhalb des Wasserbades angeordneten Elektromotor EM und arbeitet gegen ein beständig kühlendes Peltierelement PE, das zur Erhöhung des Wärmewiderstandes R ebenso wie das Wasserbad WB mit einer Isolierung I versehen ist.

Im gewählten Ausführungsbeispiel hat der Rührpropeller Q einen Leistungsbereich zwischen 3 W und 5 W und damit einen Arbeitspunkt bei 4 W. Unter Berücksichtigung der Beziehung zwischen Temperatur und Wärmestrom ( $d\vartheta/dt = P/C_W$ ) und der vorgegebenen Grenz- und Materialwerte kann dann die Wärmestrombilanz mit  $\pm 1$  W ausgeglichen werden. Wenn man 0,5 W für den Probenwärmestrom  $P_P$  reserviert, darf die Umgebungstemperatur  $\vartheta_U$  jetzt 1 K von der Wasserbadtemperatur  $\vartheta_B$  abweichen, ohne dass die Temperaturdrift  $\alpha$  unzulässig hohe Werte annimmt. Bei diesen Werten ergibt sich ein Gesamtwärmewiderstand von 2 K/W. Wenn die Isolierung I von Peltierelement PE und Wärmetauscher WT einen Widerstand von 7 K/W hat, wird für die Badisolierung ein Widerstand von 2,8 K/W gefordert. Dazu muss gegebenenfalls der Widerstandswert entsprechend erhöht werden.

Aus der oben genannten Beziehung kann unter Vorgabe der maximal zulässigen Temperaturdrift  $\alpha_{\max} = d\vartheta/dt$  und

Kenntnis der resultierenden Wärmekapazität  $C_{WB}$  des Wasserbades WB ( $V_W \cdot C_{WS}$ ) der tolerierbare Restfehler des auszubalancierenden Wärmestroms  $P_{rest}$  errechnet werden. Beispielsweise ergibt sich für ein  $\alpha_{max} = 7 \mu K/s$  und ein  $C_{WB} = 67 \cdot 10^3 \text{ Ws/K}$  für ein Wasserbad mit  $V_W = 16 \text{ l}$  Volumen bei einem spezifischen  $C_{WS}$ -Wert für Wasser von  $4,2 \cdot 10^3 \text{ Ws/(1 K)}$  eine Leistung  $P_{rest} = 0,47 \text{ W}$ . Bei einem verbesserten Wärmewiderstand  $R_{WI} = 1,2 \text{ K/W}$  des Wasserbades kann gemäß der Beziehung  $\vartheta_B = R \cdot P$  jetzt die Umgebungstemperatur  $\vartheta_L$  um  $0,56 \text{ K}$  von der Badtemperatur  $\vartheta_B$  abweichen, ohne dass die Regelung eingreifen müsste. 5

Formel- und Bezugszeichenliste

A Ampulle	10
B Probenflasche	
$C_{WB}$ Wärmekapazität des Wasserbades	
$C_W$ Wärmekapazität	
$C_{WS}$ spezifische Wärmekapazität	
DP Dosierpumpe	15
EM Elektromotor	
FF Formfaktor	
I Isolierung	
$K_{15}$ Standard-Wert	
KF Kalibrierfehler	20
$K_{t1/2}$ Kalibrierzeitpunkte	
LRM Leitfähigkeits-Referenz-Messplatz	
$M_{t2...6}$ Messzeitpunkte	
MC Messzelle	
MP Membranpumpe	25
PB Vorbad	
PC Personal Computer	
PE Peltierelement	
$P_{ges}$ gesamter Wärmestrom	
$P_H$ Heizleistung	30
$P_{Hm}$ mittlerer Heizwärmestrom	
$P_I$ Wärmestrom aus der Umgebung	
$P_K$ Kühlleistung	
$P_P$ Wärmestrom durch die Probe	
PR kinetische Rührleistung	35
$P_{rest}$ Restwärmestrom $P_{restmax}$ maximaler Restwärmestrom	
$P_W$ Wärmestrom	
PROBE Flüssigkeitsprobe	
PWT Vorwärmetauscher	
Q Rührpropeller	40
R Wärmewiderstand	
S Salzgehalt	
$S_{S1,S2,S3}$ Einzelmessung	
SE Streifenelektrode	
SP Schiffsschraubenpropeller	45
SSW Standard-Seewasser	
t Zeit	
T Schlauch	
TM Thermometer	
$t_v$ Zeitintervall Füllen/Messen	50
TV Zweiwegeventil	
FV Vierwegeventil	
WB Wasserbad	
WT Wärmetauscher	
$\vartheta_P$ Probentemperatur	55
$\vartheta_B$ Badtemperatur	
$\Delta\vartheta_{max}$ maximal zulässiger Messfehler	
$\alpha$ Temperaturdrift	
$\alpha_{max}$ maximal erlaubte Temperaturdrift	
$\kappa$ elektrische Leitfähigkeit	60
$\tau$ Zeitkonstante der Messzelle	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten durch standardkalibrierte Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einer temperierten Flüssigkeitsprobe in einer Messzelle, die in einem beständig gekühlten und mechanisch gerührten sowie heizbaren und nach außen isolierten Wasserbad angeordnet ist, unter regelparametrischer Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad, **dadurch gekennzeichnet**, dass die aktuelle 65



Wasserbadtemperatur ( $\vartheta_B$ ) als Äquivalent für die Proben­temperatur ( $\vartheta_P$ ) mit einer hohen Wiederholgenauigkeit ge­  
 messen wird unter Einbeziehung eines von der geforderten Genauigkeit bei der Salzgehaltsbestimmung (S) festge­  
 legten maximal zulässigen Schleppfehlers ( $\Delta\vartheta_{\max}$ ) zwischen Wasserbad- und Proben­temperatur ( $\vartheta_B$ ,  $\vartheta_P$ ) und der  
 5 Regelparame­ter für die Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse die aus den Temperaturmessungen ableit­  
 bare zeitliche Drift ( $\alpha = \Delta\vartheta_B/t$ ) der Wasserbadtemperatur ( $\vartheta_B$ ) ist, deren erlaubter Maximalwert ( $\alpha_{\max}$ ) als Quotient  
 ( $\alpha_{\max} = \Delta\vartheta_{\max}/\tau$ ) aus dem maximal zulässigen Schleppfehler ( $\Delta\vartheta_{\max}$ ) und einer Zeitkonstanten ( $\tau$ ) der Messzelle  
 (MC) für einen Temperat­ausgleich zwischen dem Messzelleninneren und dem Wasserbad (WB) definiert ist.

2. Messverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der erlaubte Maximalwert der zeitlichen Drift  
 ( $\alpha_{\max}$ ) der Wasserbadtemperatur ( $\vartheta_B$ ) durch einen verzögerungsarmen und schnellen regelbaren Ausgleich der dem  
 10 Wasserbad (WB) zu- und abfließenden Wärmeströme ( $P_{\pm}$ ) in einem solchen Maße eingehalten wird, dass der resul­  
 tierende Betrag des Restwärmeflusses ( $P_{\text{rest}}$ ) einen entsprechend vorgegebenen Maximalwert ( $P_{\text{restmax}}$ ) nicht über­  
 steigt.

3. Messverfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserbadtemperatur ( $\vartheta_B$ ) mittels des resul­  
 tierenden Restwärmeflusses ( $P_{\text{rest}}$ ) ungefähr mit einer Abweichung von  $\pm 1\text{K}$  auf der mittleren Umgebungstempe­  
 15 ratur gehalten wird.

4. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Energieeintrag  
 in das Wasserbad (WB) durch das Rühren ( $P_R$ ) auch zu seiner schnellen und verzögerungsarmen, regelbaren Erwär­  
 mung ( $P_H$ ) ausgenutzt wird.

5. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmewider­  
 stand (R) der Außenisolierung (I) des Wasserbades (WB) hoch ist.

6. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmewider­  
 stand (R) der Wasserbadkühlung (PE) auf der Badseite hoch ist.

7. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der  
 Flüssigkeitsprobe ( $\vartheta_P$ ) in einem getrennt geregelten Vorbad (PB) der Wasserbadtemperatur ( $\vartheta_B$ ) angeglichen wird.

8. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Messablauf au­  
 tomatisch und computergestützt (PC) abläuft und der Salzgehalt (S) der Flüssigkeitsprobe (PROBE) aus den gemes­  
 25 senen Werten für Temperatur ( $\vartheta_B$ ) und Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) nach der UNESCO-Formel berechnet wird.

9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten durch stan­  
 dardkalibrierte Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einer temperierten Flüssigkeitsprobe, die aus einer Pro­  
 benflasche in eine Messzelle überführbar ist, die in einem Wasserbad angeordnet ist, das mit einem Kühl-, einem  
 30 Rühr- und einem Heizelement sowie mit einem Wärmetauscher ausgerüstet ist und an seiner Wandung eine Außen­  
 isolierung aufweist, und einer Regeleinrichtung zur Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad  
 nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 8 mit, dadurch gekennzeichnet, dass zur direkten Mes­  
 sung der aktuellen Wasserbadtemperatur (ASB) ein Präzisionsthermometer (TM) im Wasserbad vorgesehen ist, das  
 35 eine Langzeitstabilität von unter 1 mK pro Jahr und eine Zeitkonstante von unter 0,5 s aufweist.

10. Messvorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Präzisionsthermometer (TM) mit tempe­  
 raturabhängigen Halbleiterwiderständen ausgerüstet ist.

11. Messvorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass der zum Rühren und Heizen des  
 Wasserbades (WB) vorgesehene Rührer als drehzahlsteuerbarer Rührpropeller (Q) mit einem schiffsschraubenähn­  
 40 lichen Rührblatt (SP) mit hohem hydrodynamischen Wirkungsgrad ausgebildet ist, der von einem stufenlos regel­  
 baren und außerhalb des Wasserbades (WB) angeordneten Elektromotor (EM) antreibbar ist.

12. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in der Wan­  
 dung des Wasserbades (WB) mindestens ein Peltierelement (PE) angeordnet ist, das auf seiner Kühlseite im Was­  
 serbad (WB) eine thermische Isolation (I) aufweist.

13. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Messzelle  
 (MC) ein Volumen im Bereich von 2 ml und Streifenelektroden (SE) aufweist.

14. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass ein separates  
 regelbares Vorbad (PB) mit einem Vorwärmetauscher (PWT) zur Temperierung der Flüssigkeitsprobe (PROBE)  
 50 vorgesehen ist.

15. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass zur Durchfüh­  
 rung von Standardkalibrierungen und Messungen ein Vierwegeventil (FV) mit Zugängen zu einer Ampulle (A) mit  
 Standardseewasser (SSW), zu einer Flasche (B) mit Probenwasser (PROBE) sowie zu einer Reinigungswasser- und  
 einer Luftleitung ( $\text{H}_2\text{O}$ , Air) vorgesehen ist.

16. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass zum Entleeren  
 der Messzelle (MC) eine Membranpumpe (MP) vorgesehen ist.

17. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass zum Befüllen  
 der Messzelle (MC) eine Dosierpumpe (DP) vorgesehen ist.

18. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine Rechen­  
 einheit (PC) zur Wasserbadregelung, Messablaufsteuerung und Ergebnisspeicherung vorgesehen ist.

19. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Leitfähig­  
 keitsmessung der Flüssigkeitsprobe (PROBE) an einer vollautomatisch selbstabgleichenden Präzisionsbrücke er­  
 60 folgt.

20. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass eine Anzeige  
 für die Erfüllung der Messbedingungen vorgesehen ist.

---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

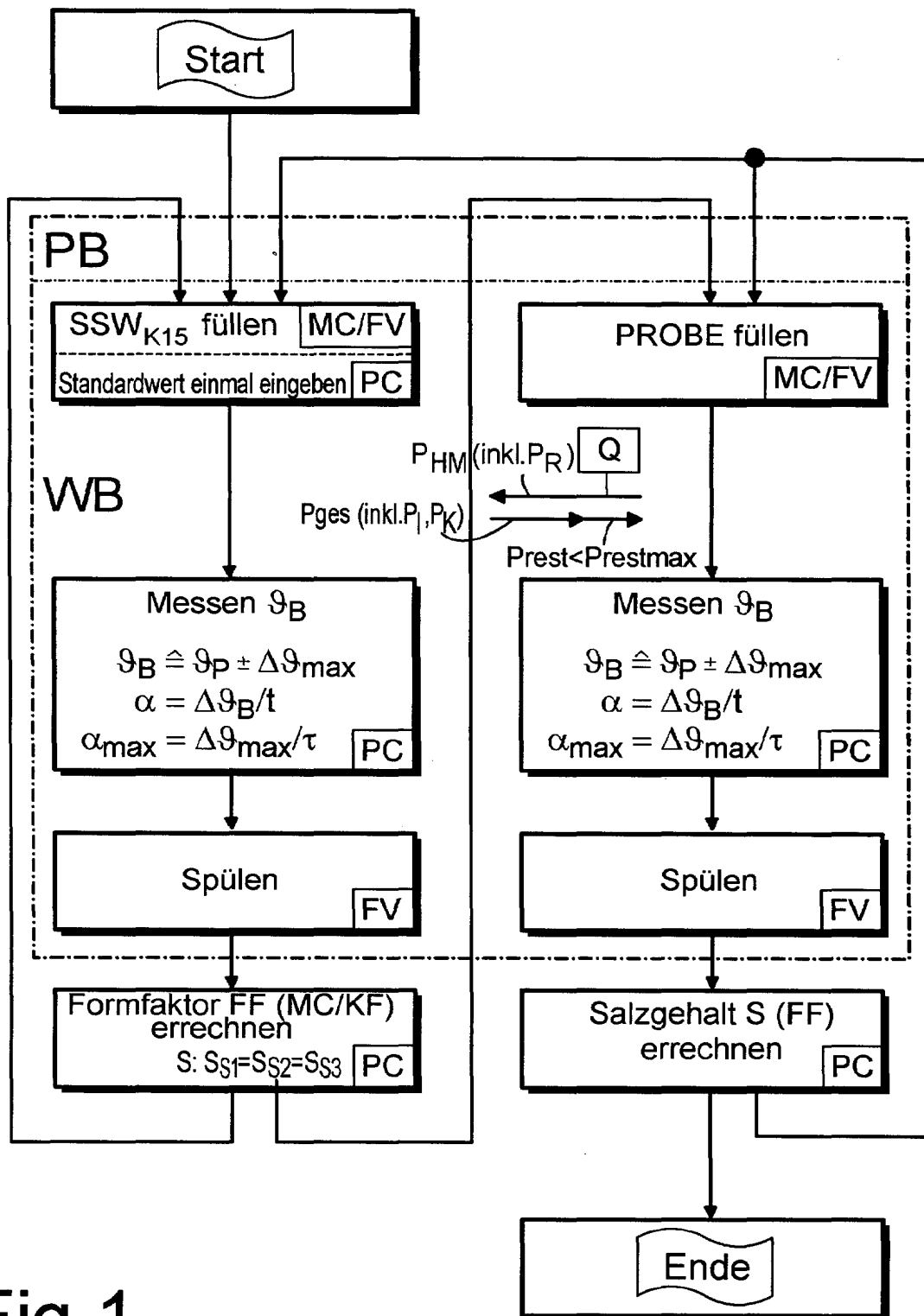


Fig.1

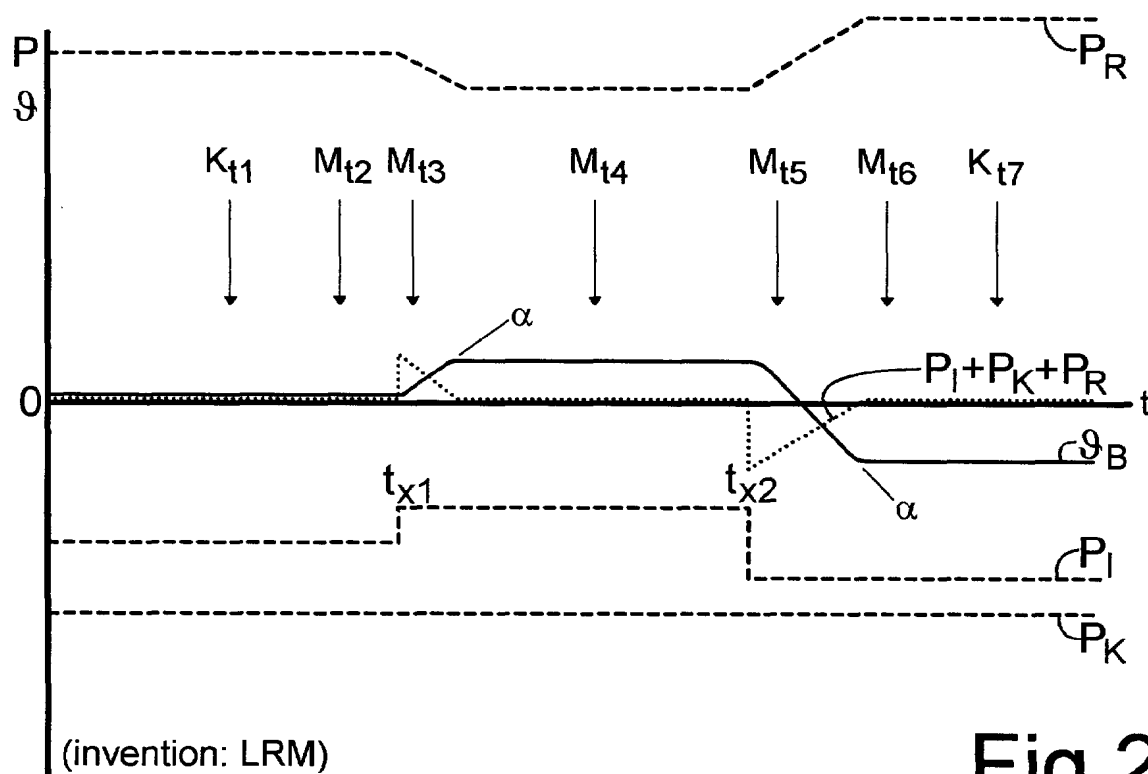
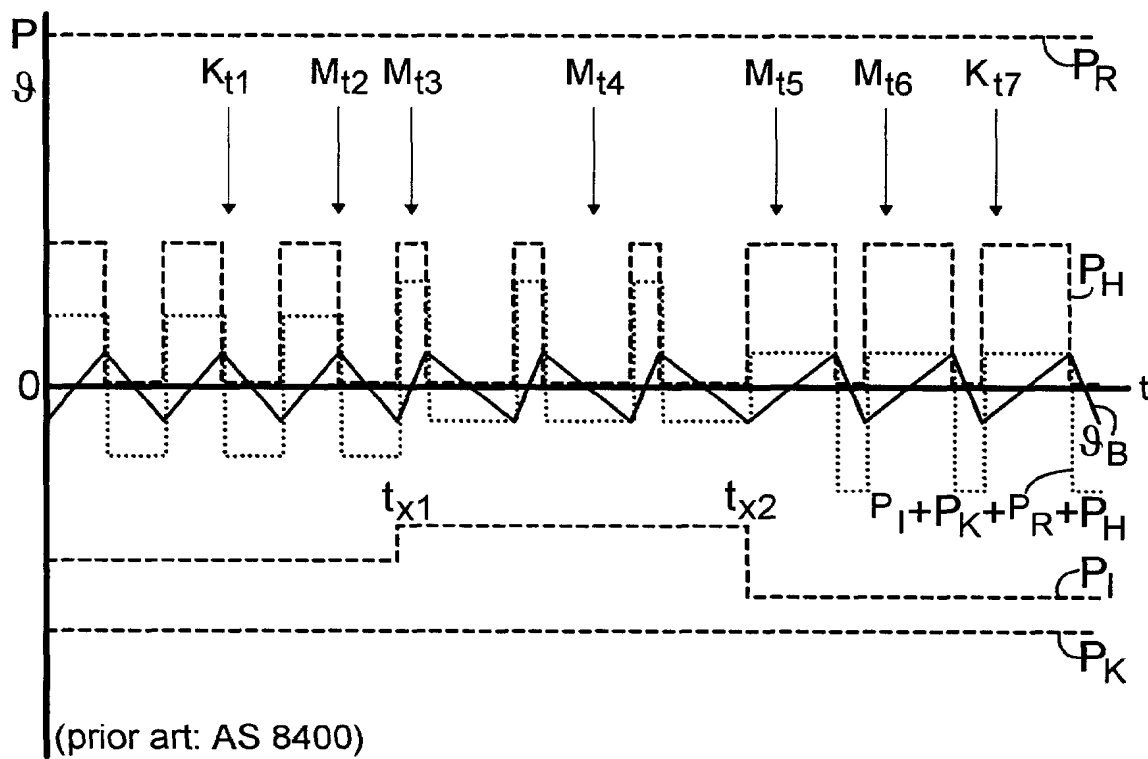


Fig.2

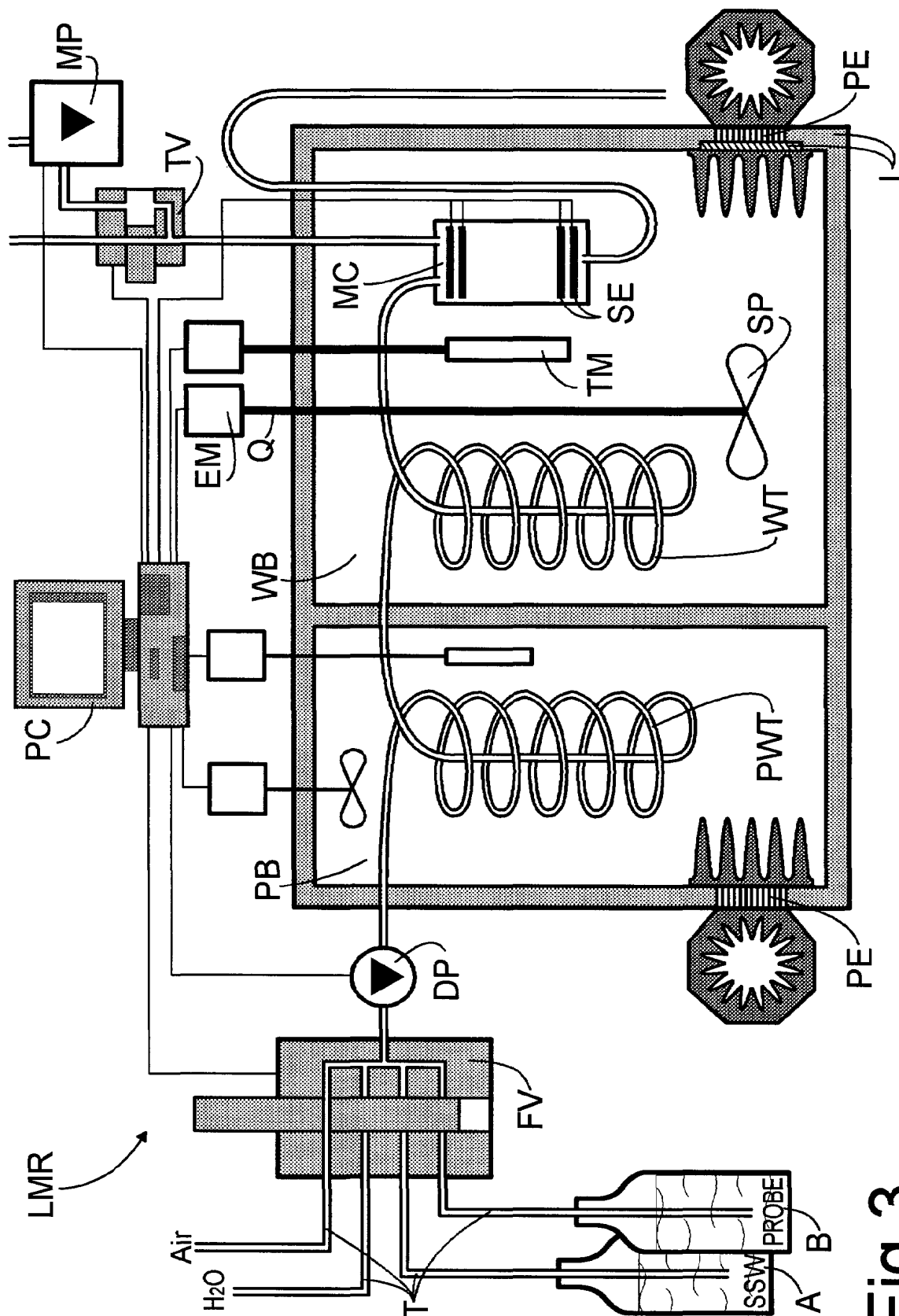


Fig.3